



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Charakterystyki prądowo-napięciowe wolframianów i molibdenianów srebra, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich

Author: Bogdan Sawicki

Citation style: Sawicki Bogdan. (2015). Charakterystyki prądowo-napięciowe wolframianów i molibdenianów srebra, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
Zakład Fizyki Krysztalów

Rozprawa doktorska
mgr Bogdan Sawicki

**Charakterystyki prądowo-napięciowe wolframianów i molibdenianów
srebra, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich**

Promotor:
prof. dr hab. inż. Tadeusz Groń
Promotor pomocniczy:
dr Krzysztof Górny

Katowice 2015

Serdecznie dziękuję Panu Promotorowi
prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Groniowi za wskazanie
interesującego i ważnego tematu rozprawy doktorskiej,
cenne rady i wskazówki, życzliwość i cierpliwość
oraz pomoc w opracowaniu niniejszej pracy.

Serdecznie dziękuję Pani
dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz za syntezę próbek i badania UV
oraz Panom
dr K. Górnemu, dr hab. prof. UŚ H. Dudzie, dr inż. P. Urbanowiczowi,
dr Z. Kukule, dr T. Mydlarzowi i dr H. Fuksowi
za współpracę przy badaniach optycznych, elektrycznych i magnetycznych.

*Rozprawę doktorską dedykuję
rodzicom
żonie i synom*

Spis treści

1. Wstęp.....	6
2. Właściwości magnetyczne i elektryczne wolframianów i molibdenianów.....	9
2.1. Podatność magnetyczna statyczna i dynamiczna.....	9
2.2. Izotermie magnetyczne.....	11
2.3. Elektronowy rezonans paramagnetyczny.....	13
2.4. Właściwości elektryczne wolframianów.....	17
3. Synteza wolframianów i molibdenianów.....	20
3.1. Związki $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	20
3.2. Związki $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$).....	22
3.3. Związki $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}; \text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Ho}$).....	24
3.4. Roztwór $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$).....	26
3.5. Roztwór $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$).....	28
3.6. Roztwór $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$).....	29
4. Eksperyment.....	31
4.1. Pomiar podatności magnetycznej i namagnesowania.....	31
4.2. Pomiar przewodnictwa elektrycznego i charakterystyk I - V	32
4.3. Pomiar termosiły.....	33
4.4. Pomiar przenikalności dielektrycznej.....	35
4.5. Badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).....	37
4.6. Pomiary UV-Vis-NIR.....	38
5. Wyniki pomiarów.....	39
5.1. Badania magnetyczne i EPR roztworu $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$).....	39
5.2. Wyznaczenie przerwy energetycznej.....	51
5.3. Badania elektryczne.....	56
5.3.1. Związki $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	56

5.3.2. Związki $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd).....	61
5.3.3. Związki $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (M = Cd, Co, Mn; RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho).....	67
5.3.4. Roztwór $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$).....	71
5.3.5. Roztwór $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$).....	74
5.3.6. Roztwór $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$).....	77
6. Dyskusja.....	81
6.1. Wakansowe centra pułapkowania.....	83
6.2. Emisja nośników ponad barierę potencjału.....	83
6.3. Przewodnictwo małych polaronów.....	84
7. Podsumowanie.....	85
8. Literatura.....	89
9. Spis rysunków i tabel.....	95
10. Dorobek naukowy autora.....	101
11. Summary.....	104

1. Wstęp

Od wielu już lat szczególnym zainteresowaniem cieszą się molibdeniany oraz wolframiany metali *s*-elektronowych i pierwiastków ziem rzadkich, głównie itru, lantanu lub gadolinu o ogólnym wzorze $MRE(XO_4)_2$ (M – litowiec, $RE = Y, La, Gd$; $X = Mo, W$) [1–3]. Związki te znalazły zastosowanie jako matryce laserów stałych. W wyniku domieszkowania jonami: Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} lub Yb^{3+} między innymi takich związków jak: $KY(WO_4)_2$ [4], $KGd(WO_4)_2$ [5–13], $NaY(WO_4)_2$ [14] oraz $NaLa(XO_4)_2$ ($X = Mo, W$) [1, 15–18] otrzymano szereg tzw. laserów krystalicznych wzbudzanych diodą świecącą (*ang. diode pumped solid-state lasers (DPSSLs)*). Lasery te emitują krótkotrwałe (rzędu nanosekund), wysokoenergetyczne impulsy świetlne i charakteryzują się wysoką sprawnością i wydajnością. Lasery krystaliczne wykorzystywane są m.in. w medycynie do przeprowadzania bezkrwawych zabiegów okulistycznych i stomatologicznych, a także w przemyśle zbrojeniowym do produkcji celowników laserowych i anten radarowych.

W drugiej połowie XX wieku rozpoczęto na skalę przemysłową, produkcję nowej generacji diod elektroluminescencyjnych emitujących światło o różnych zakresach długości fal (*ang. light emitting diodes (LEDs)*) [19, 20]. Wprowadzono wówczas do masowej produkcji diody emitujące światło białe, tzw. *white light emitting diodes (WLEDs)* [21, 22]. Diody te, nazywane coraz częściej „oświetleniem następnej generacji”, wypierają skutecznie tradycyjne źródło światła białego jakim są żarówki. Diody elektroluminescencyjne charakteryzują się bardzo wysoką trwałością i niezawodnością pracy, są odporne na uszkodzenia mechaniczne, a przede wszystkim zapewniają oszczędność energii elektrycznej. Z danych literaturowych wiadomo, że stosowany dotychczas siarczek ditlenek diitru domieszkowany jonami Eu^{3+} może być z powodzeniem zastąpiony takimi materiałami luminescencyjnymi jak: molibdeniano-wolframiany sodu i metali ziem rzadkich domieszkowane jonami

Eu^{3+} ($\text{NaRE}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$, gdzie $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) [21], molibdeniano-wolframiany litowców i europu(III) ($\text{MEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$, gdzie $\text{M} = \text{Li}$ lub K) [23, 24] oraz molibdeniano-wolframiany, a także molibdeniany gadolinu domieszkowane jonami Eu^{3+} , tj. $\text{Gd}_{2-y}\text{Eu}_y(\text{WO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ [25], $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ [22] oraz $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ [26].

Własności magnetyczne, elektryczne i dielektryczne wolframianów i molibdenianów zawierających jony RE^{3+} były już przedmiotem licznych badań w naszej grupie. Badania magnetyczne wolframianów RE_2WO_6 ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) [27,28], $(\text{Co},\text{Zn})\text{RE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [29], $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}$) [30], $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$) [31], $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Gd}$) [32], $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ [33], $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [34], $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ [34,35] oraz monokryształu molibdenianu kadmu domieszkowanego jonami gadolinu $\text{CdMoO}_4:\text{Gd}^{3+}$ [36] pokazały, że są one paramagnetykami, gdy jonami magnetycznymi są wyłącznie jony RE^{3+} , w których niesparowane elektrony na podpowłoce $4f$ są silnie ekranowane podpowłokami $5d$ i $6s$. Obecność jonów d -elektronowych, takich jak np. Mn^{2+} ujawniła porządek ferrimagnetyczny momentów magnetycznych w wolframianie $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze Curie $T_C = 45 \text{ K}$ [30]. Oznacza to, że poniżej tej temperatury dominują magnetyczne oddziaływania wymienne. Badania elektryczne ujawniły stan nieprzewodzący i słabe przewodnictwo elektryczne głównie typu n , powodowane obecnością luk tlenowych pełniących rolę podwójnych donorów [27,30,31,34]. Zauważono również, że związki zawierające pierwiastki, których elektrony na orbitalach są niesparowane i nieekranowane łatwiej polaryzują się elektrycznie o względnej przenikalności ϵ_r rzędu setek, a nawet tysięcy w liczbach bezwzględnych [30,34]. Badania optyczne domieszkowanych jonami Eu^{3+} faz $\text{ZnY}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [37] i $\text{Cd}_{0,25}\text{Gd}_{0,50}\square_{0,25}\text{WO}_4$ [38] ujawniły ich silną emisję światła białego lub czerwonego. Z kolei próbki roztworu stałego $\text{Cd}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0 < x \leq 0,25$) [39] okazały się być obiecującymi materiałami do produkcji laserów

ceramicznych, a w szczególności roztwór dla wartości $x = 0,0244$. Dla tego roztworu stwierdzono 9-krotnie intensywniejszą emisję światła dla przejść ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ i ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ w porównaniu do komercyjnego materiału laserowego YAG($Y_3Al_5O_{12}$):Nd³⁺ [40-42].

Wyżej wymienione własności optyczne z intensywną emisją światła rejestrowaną dla związków i roztworów otrzymanych w naszej grupie badawczej były motywacją do rozszerzenia badań elektrycznych o emisję elektronów w wolframianach i molibdenianach srebra, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich, w szczególności do zbadania wpływu na tę emisję pierwiastków *d*-elektronowych i jonów ziem rzadkich RE³⁺ oraz defektów strukturalnych. Zastosowano w tym celu charakterystyki prądowo-napięciowe *I-V* zarejestrowane w temperaturze 300 i 400 K.

Rozprawa doktorska zawiera 7 rozdziałów: wstęp (rozd.1), właściwości magnetyczne i elektryczne wolframianów (rozd.2), syntezę wolframianów i molibdenianów (rozd.3), eksperyment (rozd.4), wyniki pomiarów (rozd.5), dyskusję (rozd.6) i podsumowanie (rozd.7) oraz spis literatury obejmujący 93 pozycje bibliograficzne, spis rysunków i tabel, dorobek naukowy autora i streszczenie pracy w języku angielskim. W rozdz.2 przedstawione są właściwości magnetyczne wolframianów ze szczególnym uwzględnieniem podatności magnetycznej statycznej i dynamicznej, izoterm magnetycznych, rezonansu paramagnetycznego, szacowania czynnika Landégo ze stałej Curie oraz z dopasowania funkcją Brillouina. Rozdział kończy opis właściwości elektrycznych i dielektrycznych wolframianów.

Część doświadczalna obejmuje rozdziały 3-4. W rozdziale 3 został podany opis syntezy badanych związków i roztworów. Rozdział ten zawiera opis metod badań strukturalnych i spektroskopowych. W rozdziale 4 podano sposób pomiaru podatności magnetycznej i namagnesowania, oporu elektrycznego i termosily, przenikalności elektrycznej, podatności magnetycznej statycznej i

dynamicznej, izoterm namagnesowanych, charakterystyk I - V i konduktancji, elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz widm UV-vis-NIR.

Rozdział 5 zawiera wyniki badań magnetycznych i elektrycznych oraz oszacowanie wartości przerwy wzbronionej dla wybranych wolframianów i molibdenianów. Dyskusja w rozdziale 6 rozpoczyna się od opisu mechanizmów emisji elektronów i dalej omawiane są wakansowe centra pułapkowania, emisja nośników ponad barierę potencjału oraz przewodnictwo małych polaronów. Rozprawę doktorską kończy podsumowanie stanowiące rozdział 7, który zawiera najważniejsze osiągnięcia pracy, w tym znaczenie charakterystyk prądowo-napięciowych I - V jako narzędzia do badania emisji elektronów.

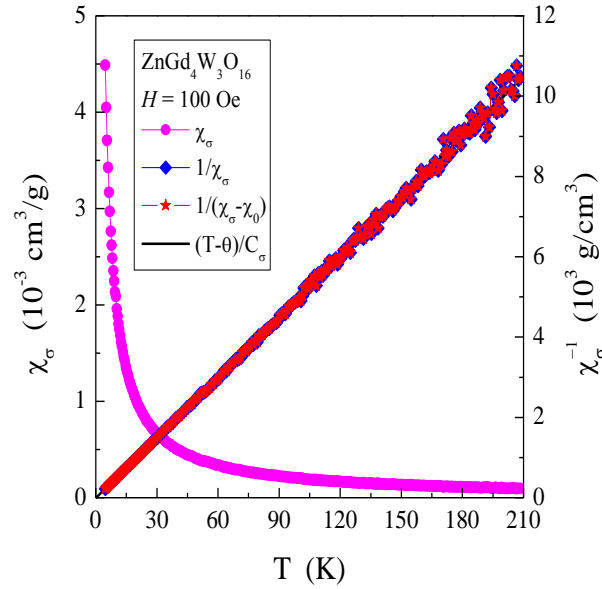
2. Właściwości magnetyczne i elektryczne wolframianów i molibdenianów

Przedmiotem rozważań niniejszej rozprawy są wolframiany i molibdeniany srebra, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich w postaci polikrystalicznej i monokrystalicznej. Przebadane w naszej grupie wolframiany i molibdeniany zawierające tylko jon magnetyczny RE^{3+} są paramagnetykami [27-36], ponieważ elektrony na podpowłokach $4f$ są silnie ekranowane. Możemy wyróżnić trzy rodzaje paramagnetyków, których momenty magnetyczne pochodzą wyłącznie od spinu elektronu, posiadają domieszkę momentu orbitalnego lub zawierają wąskie multiplety, których szerokość jest porównywalna z energią termiczną kT .

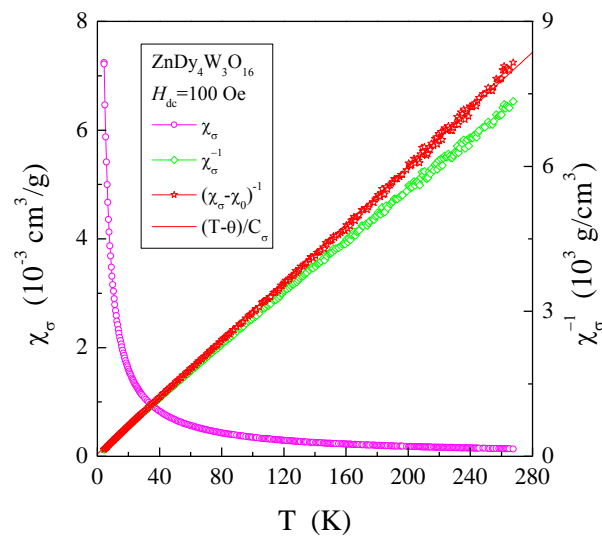
2.1. Podatność magnetyczna statyczna i dynamiczna

Z reguły podatność magnetyczna χ maleje monotonicznie (hiperbolicznie) ze wzrostem temperatury. Jej odwrotność $1/\chi$ jest linią prostą. Tak jest w przypadku wolframianów i molibdenianów zawierających momenty magnetyczne pochodzące wyłącznie od spinu (rys. 1) lub posiadające domieszkę

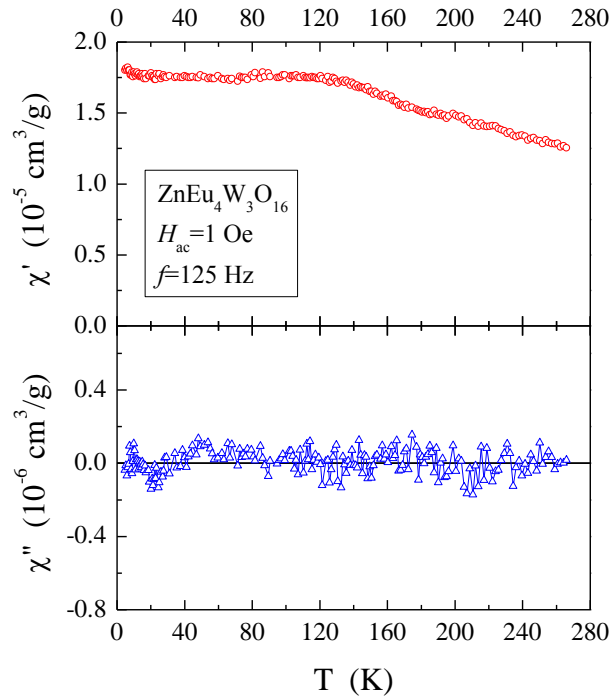
momentu orbitalnego (rys. 2). W przypadku związków zawierających jony Sm^{3+} lub Eu^{3+} , mających wąskie multiplety, których szerokość jest porównywalna z kT , podatność magnetyczna χ' ma małą wartość, nie jest hiperboliczną funkcją temperatury, jej odwrotność nie jest linią prostą i nie wykazuje obszaru Curie-Weissa. Składowa urojona podatności χ'' oscyluje wokół wartości zero (rys. 3).



Rys. 1. Podatność statyczna w funkcji temperatury $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$. χ_0 jest przyczynkiem podatności niezależnym od temperatury, θ jest temperaturą Curie-Weissa i C_σ jest stałą Curie [29].



Rys. 2. Podatność statyczna w funkcji temperatury $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29].

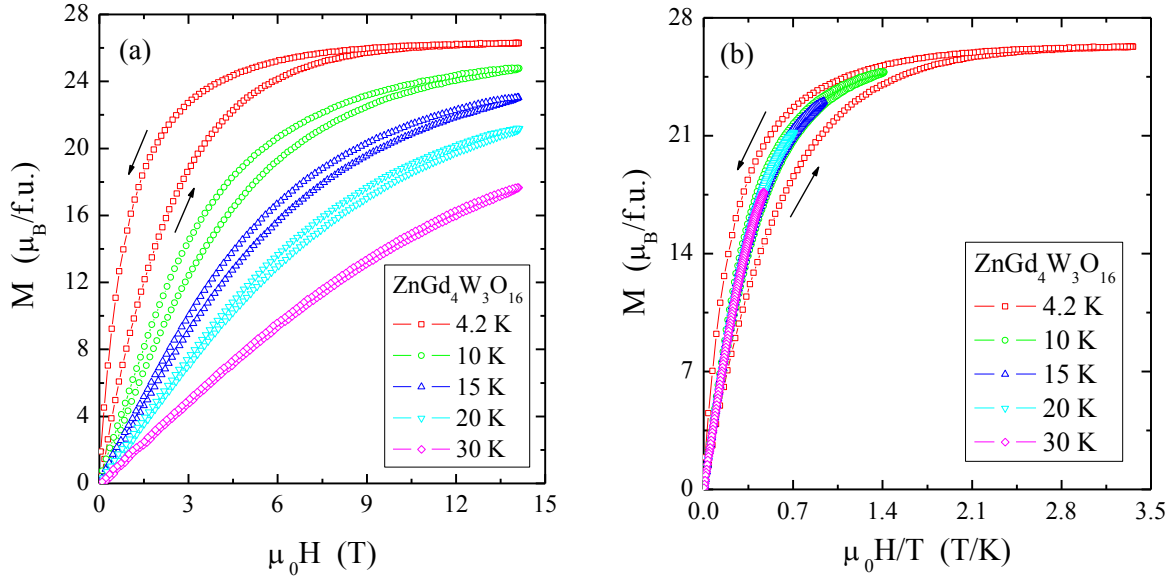


Rys. 3. Podatność dynamiczna rzeczywista χ' i urojona χ'' w funkcji temperatury T dla $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [43].

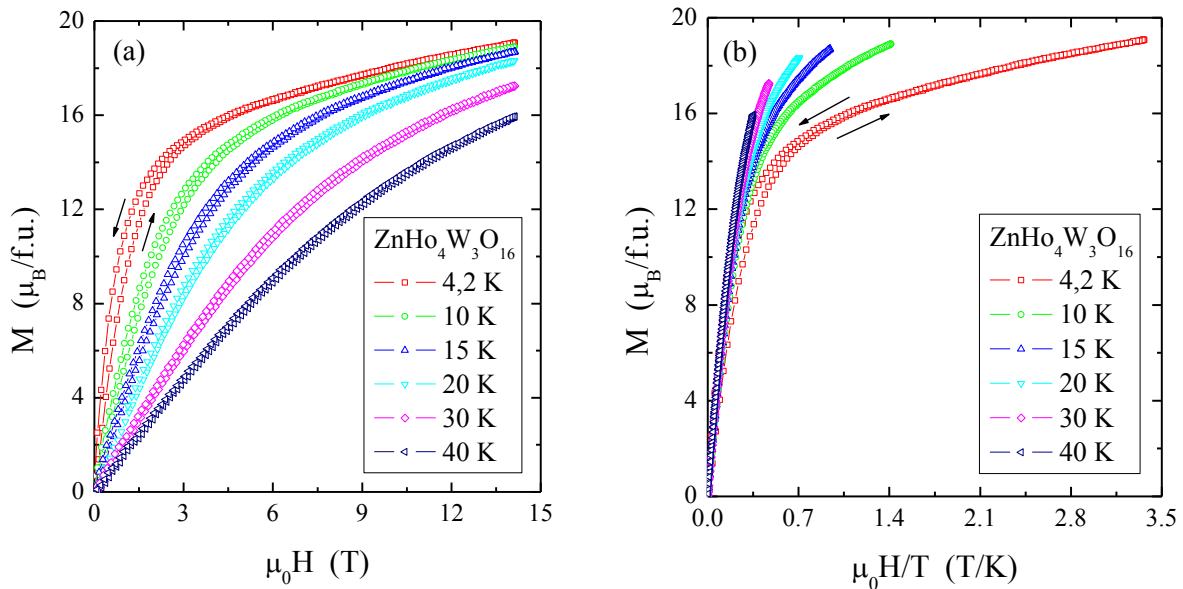
2.2. Izotermy magnetyczne

Kształt izotermy magnetycznej silnie zależy od rodzaju przyczynku magnetycznego. Dla wolframianów i molibdenianów posiadających momenty magnetyczne pochodzące wyłącznie od spinu elektronu kształt ten przyjmuje postać funkcji Brillouina (rys. 4a) i we współrzędnych zredukowanych ($\mu_0 H/T$) izotermy magnetyczne wykreślone w różnych temperaturach układają się na jednej krzywej (rys. 4b). Gdy rozmiary ziaren są rzędu nanometrów, próbka wykazuje właściwości superparamagnetyczne. Jeżeli moment magnetyczny zawiera także przyczynek orbitalny, to wówczas sprzężenie spin-orbita deformuje kształt krzywej Brillouina (rys. 5a) i izotermy magnetyczne zarejestrowane w różnych temperaturach nie układają się na jednej krzywej we współrzędnych zredukowanych (rys. 5b). Z kolei paramagnetyki zawierające jony Sm^{3+} i Eu^{3+} , mające wąskie multiplety (porównywalne z energią kT), dają słabą odpowiedź na przyłożone pole magnetyczne (rys. 6a), posiadają małą

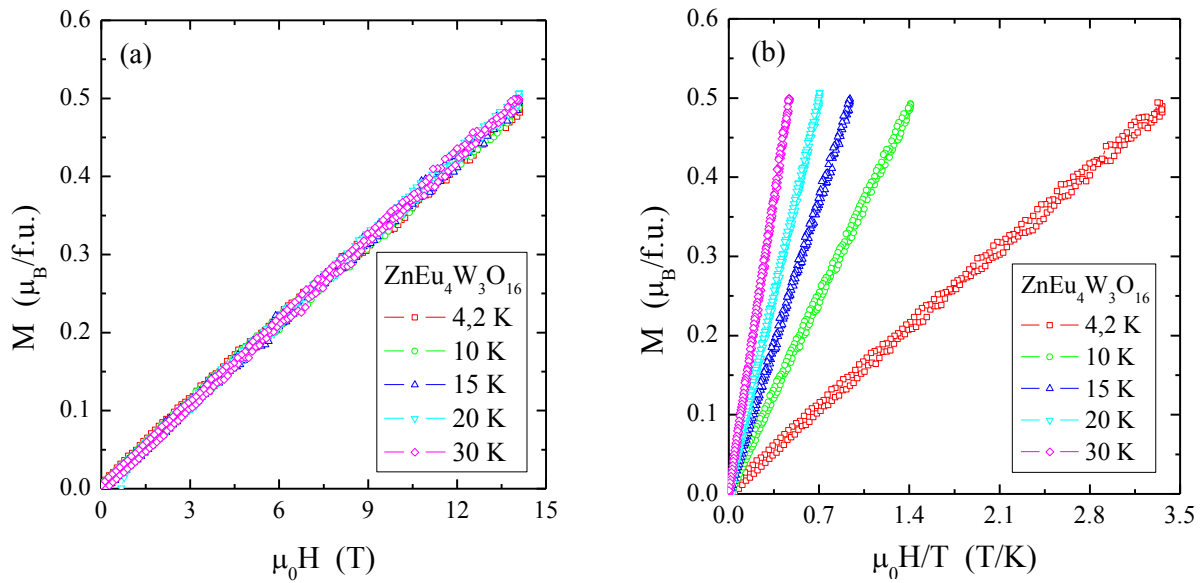
wartość momentu magnetycznego i izotermie magnetyczne rejestrowane w różnych temperaturach nie układają się wzdłuż jednej krzywej we współrzędnych zredukowanych (rys. 6b).



Rys. 4. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ (a) oraz w funkcji współrzędnej zredukowanej $\mu_0 H/T$ (b) dla $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29]. Strzałki oznaczają przebieg pola magnetycznego.



Rys. 5. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ (a) oraz w funkcji współrzędnej zredukowanej $\mu_0 H/T$ (b) dla $\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29]. Strzałki oznaczają przebieg pola magnetycznego.

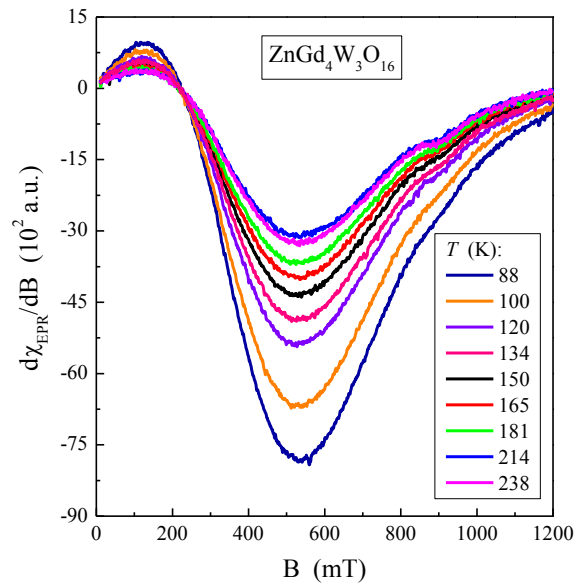


Rys. 6. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ (a) oraz w funkcji współrzędnej zredukowanej $\mu_0 H/T$ (b) dla $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29].

2.3. Elektronowy rezonans paramagnetyczny

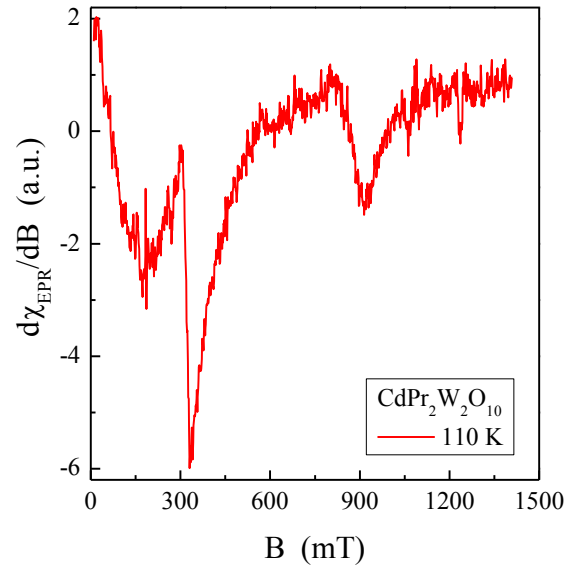
Badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) wykonane dla $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ i $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ mających ten sam jon ziemi rzadkiej Gd^{3+} , którego magnetyzm pochodzi wyłącznie od spinu oraz różniących się rodzajem pierwiastka $3d$; w pierwszym przypadku diamagnetycznego Zn, a w drugim – magnetycznego Co oraz dla związków $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) mających ten sam jon ziemi rzadkiej Pr^{3+} , którego magnetyzm posiada domieszkę momentu orbitalnego, a różniących się rodzajem pierwiastka $3d$; w pierwszym przypadku diamagnetycznego jonu Cd^{2+} , a w drugim – magnetycznych jonów Co^{2+} i Mn^{2+} różniących się liczbą niesparowanych elektronów, ujawniły interesującą prawidłowość. Mianowicie, w przypadku $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$, widmo EPR pokazuje odchylenie od prawidłowego kształtu linii Lorentza (rys. 7) spowodowane znaczącym przyczynkiem oddziaływań dipol-dipol pomiędzy jonami gadolinu. W przypadku $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 8) widmo zarejestrowane w temperaturze 110 K [30] nie zawiera żadnego sygnału pochodzącego od centrum

paramagnetycznego. Widmo to w ogólności słabo zależy od temperatury i opisuje efekty związane tylko z komorą pomiarową. Wynika to stąd, że jony Cd^{2+} i W^{6+} są jonami niemagnetycznymi, które nie dają sygnału EPR oraz z faktu, że jon Pr^{3+} nie jest jonem kramersowskim (jon RE^{3+} o parzystej liczbie elektronów [44]). Cechą jonu kramersowskiego jest duży odstęp energetyczny pomiędzy stanem podstawowym a stanami wzbudzonymi.

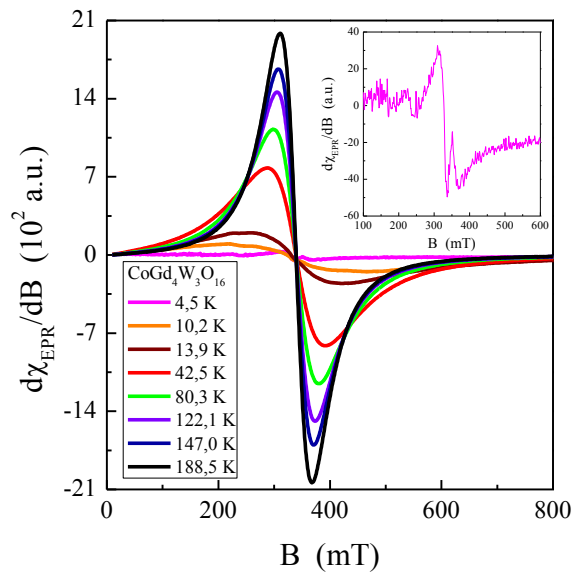


Rys. 7. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B w przedziale temperatur 88-238 K dla $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29].

Widmo EPR wolframianu $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ pokazuje pojedynczą linię Lorentza w przedziale temperatur 10,2-188,5 K (rys. 9). Wewnętrzny rysunek pokazany na rys. 9 przedstawia linię pochodzącą od jonu Co^{2+} zarejestrowaną w temperaturze 4,5 K, która ma wyraźnie trzy składowe sugerujące wartość spinu $S = 3/2$ jonu Co^{2+} . Jej małe natężenie w temperaturze 4,5 K wskazuje także na porządek antyferromagnetyczny. Podobny efekt zaobserwowano dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [30]. Widma tego związku w przedziale temperatur 110-260 K (rys. 10) pokazują szeroką i asymetryczną linię charakterystyczną dla jonów Co^{2+} , posiadających spin $S = 3/2$.



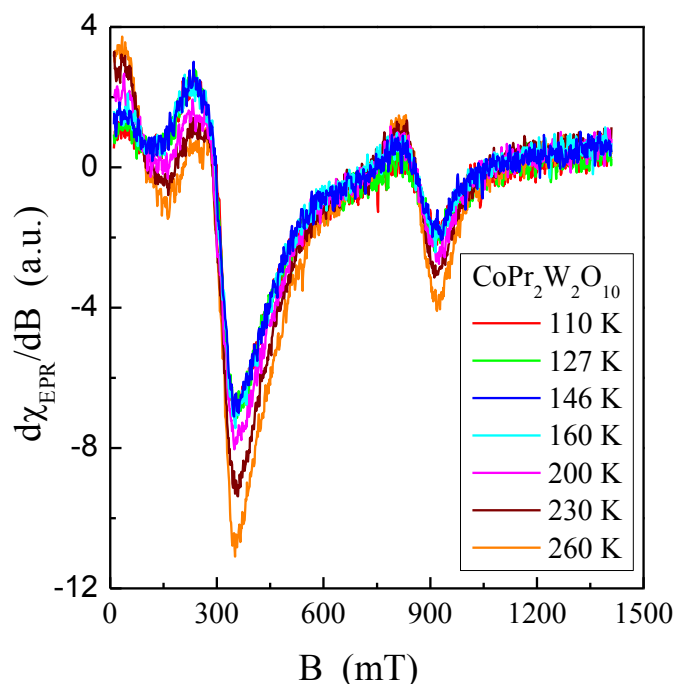
Rys. 8. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturze 110 K [30].



Rys. 9. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B w przedziale temperatur 4,5-188,5 K dla $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$. Na rysunku wewnętrznym – powiększona krzywa rezonansowa w temperaturze 4,5 K [29].

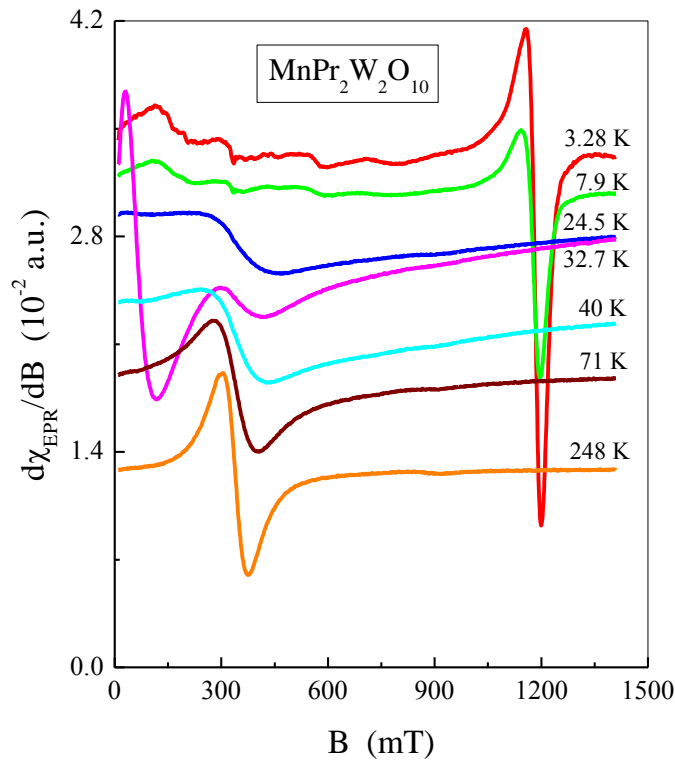
Widma EPR dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zarejestrowane w przedziale temperatur 3,28-248 K (rys. 11) pokazują złożony sygnał, który przechodzi znaczącą

temperaturową ewolucję [30]. W szczególności dotyczy to wąskiej i intensywnej linii EPR w temperaturze bliskiej 33 K, w słabym polu magnetycznym. Osobliwość ta może być wynikiem lokalnej destabilizacji porządku ferrimagnetycznego, który w konsekwencji prowadzi do pojawienia się sygnału rezonansowego stowarzyszonego z klasternymi ferromagnetycznymi [45].



Rys. 10. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturach 110, 127, 146, 160, 200, 230 i 260 K [30].

Opisane wyżej badania EPR pokazały, że wolframiany zawierające tylko jony magnetyczne ziemi rzadkiej będą dawały przyczynek jedynie do oddziaływań dipol-dipol, ponieważ elektrony $4f$ tych jonów są silnie ekranowane. Gdy zaś w miejsce diamagnetycznych jonów metali przejściowych Zn^{2+} i Cd^{2+} podstawimy jony Co^{2+} i Mn^{2+} , których jony na podpowłoce $3d$ są niesparowane i nieekranowane, wówczas może pojawić się porządek magnetyczny będący wynikiem oddziaływań wymiennych, takich jak na przykład nadwymiana czy podwójna wymiana.

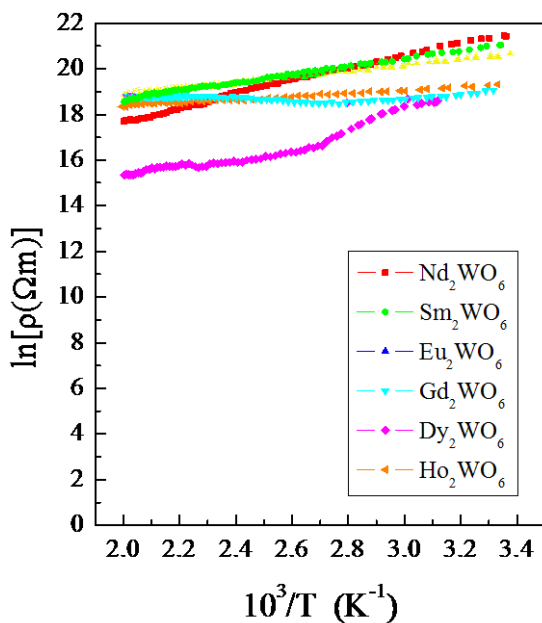


Rys. 11. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturach 3,28, 7,9, 24,5, 32,7, 40, 71 i 248 K [30].

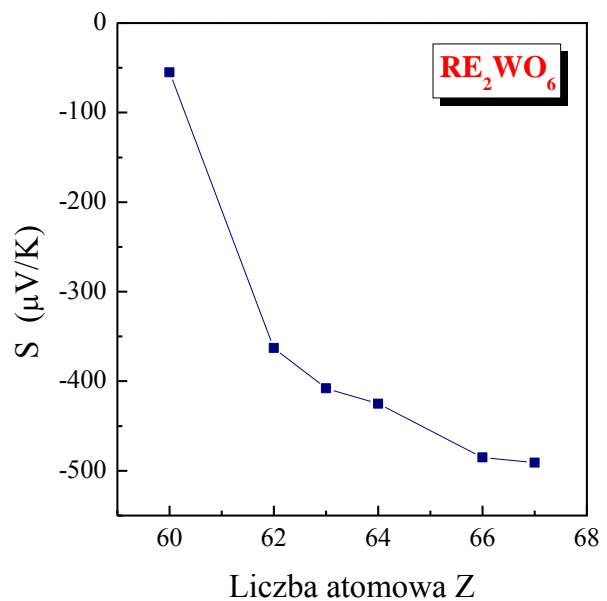
2.4. Właściwości elektryczne wolframianów

W ogólności wolframiany i molibdeniany zawierające tylko magnetyczne jony ziemi rzadkiej są izolatorami o oporności właściwej $\rho \sim 5 \cdot 10^8 \Omega\text{m}$ (rys. 12). Charakteryzują się one małym przewodnictwem elektrycznym, głównie typu n (rys. 13) oraz małą względną przenikalnością elektryczną ϵ_r i małym kątem stratności $\text{tg}\delta$ (rys. 14) [27,30,31,34,36]. Przyczyną takiego stanu jest duża wartość przerwy energetycznej wynosząca ponad 3 eV [46-48], ekranowanie elektronów na podpowłoce $4f$ w jonach RE^{3+} oraz sparowanie elektronów na podpowłoce $3d$ w jonach metali przejściowych. Istotną rolę w procesach transportu odgrywają również centra pułapkowania. Możemy wyróżnić płytkie centra pułapkowania o energii wytworzenia luki w zakresie od 0.028 eV/vac. do 0.05 eV/vac., które są charakterystyczne dla pierwiastków

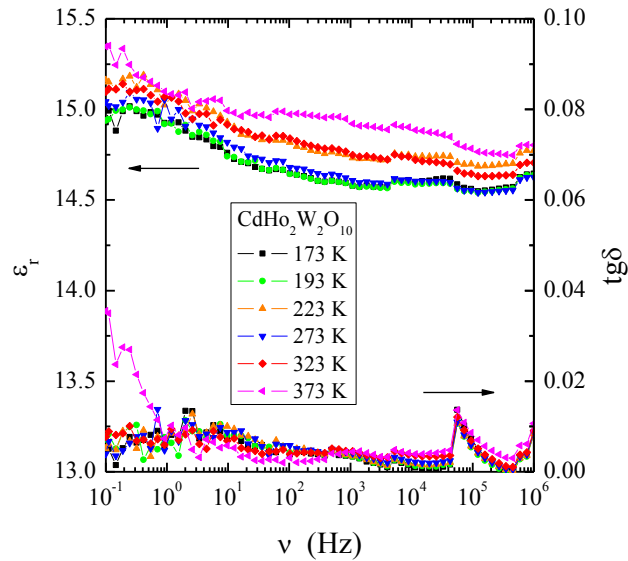
alkalicznych. Głębsze centra pułapkowania o energii wytworzenia luki w zakresie od 0.08 eV/vac. do 0.51 eV/vac. są typowe dla pierwiastków Cd, Pb i Zn. Natomiast głębokie centra pułapkowania o energii wytworzenia luki w zakresie od 0.70 eV/vac. do 1.24 eV/vac. są charakterystyczne dla metali szlachetnych [49,50]. Energia wytworzenia luki zależy od typu wiązania chemicznego. Im silniejsze wiązanie, tym energia wytworzenia luki jest większa. Wiadomo z termodynamiki, że w stanie równowagi termicznej w sieci defekty strukturalne są zawsze obecne w pewnej liczbie (n) nawet w kryształach, który jest doskonały pod innymi względami. Jest to konieczne ze względu na uzyskanie minimum energii swobodnej dla koncentracji defektów wyrażonej wzorem: $n = N \exp(-E_V/kT)$, gdzie N jest liczbą atomów w kryształach, a E_V jest energią niezbędną do przeniesienia atomu z objętości kryształu na jego powierzchnię.



Rys. 12. Zależność oporności elektrycznej właściwej ($\ln\rho$) w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) w wolframianach RE_2WO_6 (gdzie $RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$) [27].

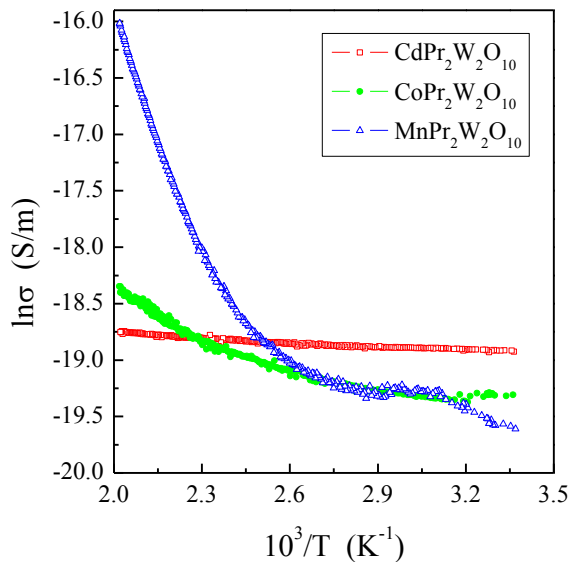


Rys. 13. Zależność termosily S w funkcji liczby atomowej Z pierwiastka RE w temperaturze 312 K w wolframianach RE_2WO_6 (gdzie $RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$) [27].

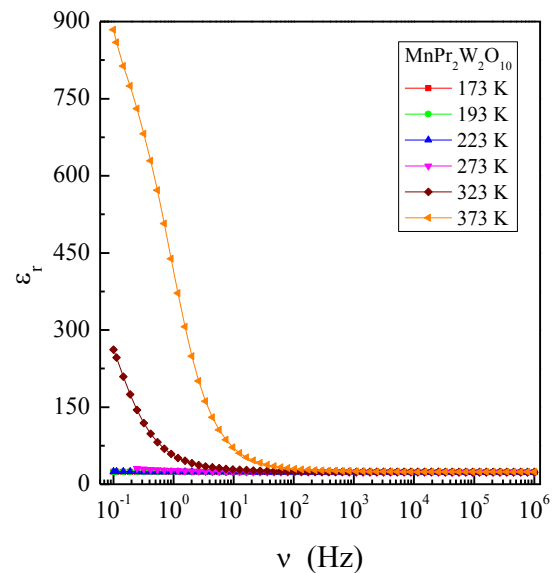


Rys. 14. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r i kąt stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν dla wolframianu $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 173, 193, 223, 273, 323 i 373 K [30].

W przypadku gdy związki zawierają pierwiastki, których elektrony znajdują się na niewypełnionych i nieekranowanych podpowłokach, wówczas obserwuje się przewodnictwo elektryczne aktywowane termicznie typu Arrheniusa (rys. 15) i dużą wartość przenikalności elektrycznej (rys. 16).



Rys. 15. Zależność przewodnictwa elektrycznego ($\ln\sigma$) w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $(\text{Cd,Co,Mn})\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [30].

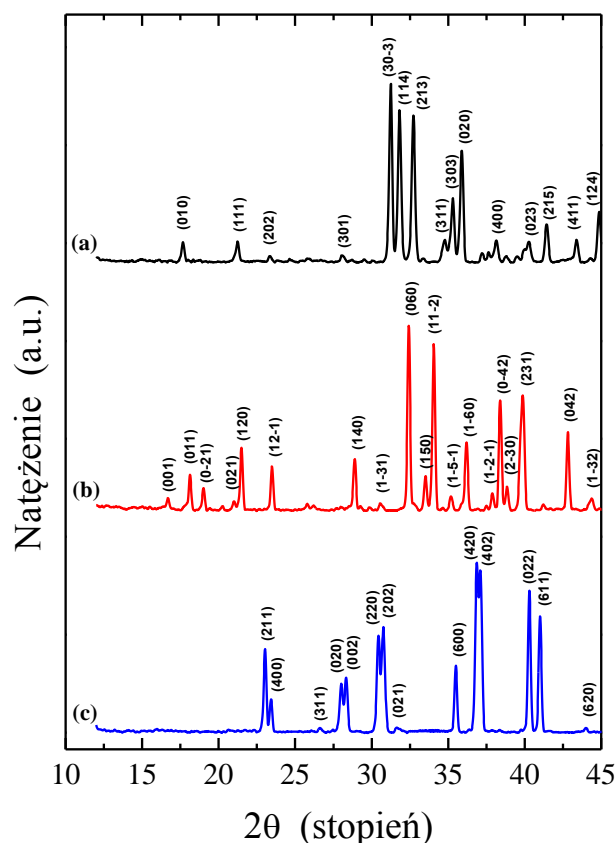


Rys. 16. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν dla wolframianu $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 173, 193, 223, 273, 323 i 373 K [30].

3. Synteza wolframianów i molibdenianów

Próbki badane w pracy otrzymano metodą ceramiczną w Katedrze Chemii Nieorganicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Podczas syntezy badanych wolframianów wykonywano rutynową rentgenowską analizę fazową na dyfraktometrze DRON-3.0, HZG-4/A-2 i EMPYREAN. Do wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych wykorzystano dyfraktogramy zarejestrowane na dyfraktometrach: DRON-3.0 i EMPYREAN. Morfologię i wielkość ziaren badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL (model JSM-1600, Japan).

3.1. Związki $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$



Rys. 17. Dyfraktogramy proszkowe dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (a), $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ (b) i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (c) (wskaźniki Millera podane są dla linii dyfrakcyjnych o największej intensywności) [51].

Do syntezy związków $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ zastosowano wolframian miedzi (CuWO_4) oraz wolframian samaru (Sm_2WO_6). Stechiometryczne mieszaniny $\text{CuWO}_4/\text{Sm}_2\text{WO}_6$ były umieszczone w ceramicznych tyglach i ogrzewane w powietrzu, w 12 h etapach ogrzewania, w temperaturach z zakresu od 1023 K do 1123 K. Po każdym cyklu prażenia próbki były stopniowo schładzane do temperatury pokojowej i rozcierane w moździerzu agatowym. Polikrystaliczne próbki $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ syntetyzowano w analogiczny sposób. Stechiometryczna mieszanina dwu wolframianów ($\text{CoWO}_4/2\text{Eu}_2\text{WO}_6$) była prażona w powietrzu, w wybranych temperaturach z przedziału 1273-1423 K [51]. Dyfraktogramy proszkowe otrzymanych w wyniku ogrzewania materiałów zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej, w zakresie kątowym 2θ 15-45° (rys. 17). Wszystkim liniom dyfrakcyjnym zarejestrowanym na tych dyfraktogramach przypisano wskaźniki Millera. Świadczy to o jednofazowości badanych próbek i w przypadku $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ – strukturze jednoskośnej (rys. 17a), trójskośnej – w przypadku $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ (rys. 17b) i ortorombowej – dla $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (rys. 17c). Wyliczone wartości parametrów sieciowych, liczba cząsteczek w komórce elementarnej oraz gęstość właściwa próbek badanych wolframianów są zamieszczone w tabeli 1. Wartości te są w dobrej zgodności z danymi opublikowanymi wcześniej [52,53]

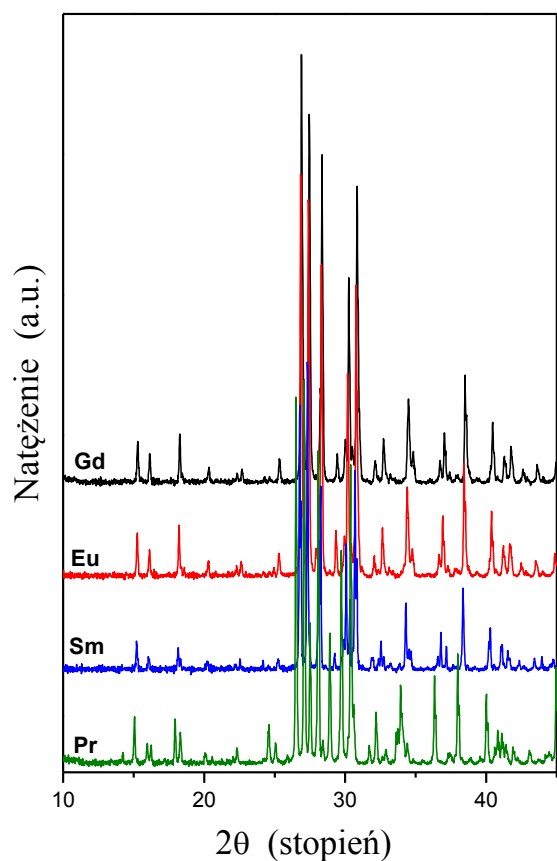
Tabela 1

Dane strukturalne dla $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$. a , b i c – parametry sieciowe, α , β i γ – kąty, a/b i c/b – stosunki parametrów sieciowych, Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej i d_{exp} – gęstość właściwa zmierzona.

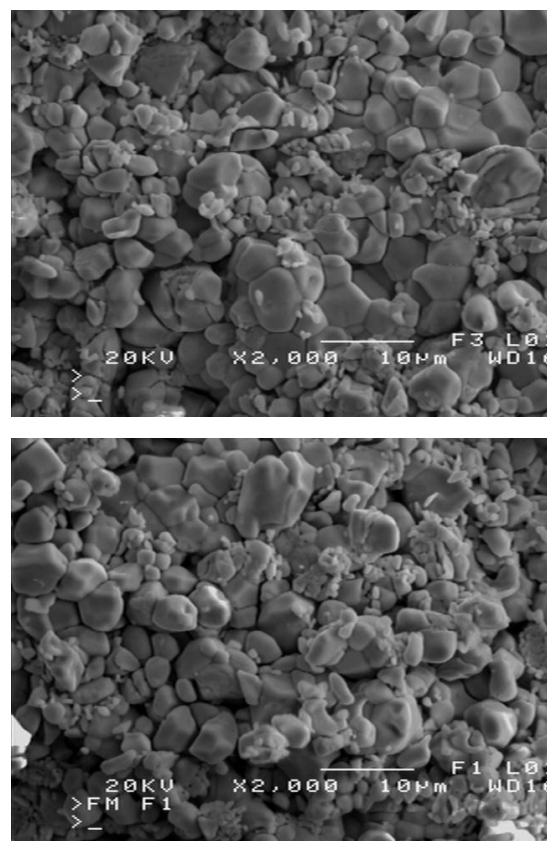
Związek (kolor)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	a/b	c/b	Z	d_{exp} (g/cm ³)
$\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ (brązowy)	0.59283(3)	1.9342(2)	0.63784(5)	95.854(1)	104.41(4)	92.074(4)	0.3065	0.3298	2	7.11
$\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (szary)	1.1069(2)	0.57898(2)	1.7948(3)	90.000	97.487(4)	90.000	1.9118	3.1000	6	7.75
$\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (granatowy)	1.75789(1)	0.73722(2)	0.72839(5)	90.000	90.000	90.000	2.3845	0.98880	3	7.80

3.2. Związki $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$)

Ceramiczne próbki $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$) otrzymano prażąc w fazie stałej mieszaniny następujących tlenków: RE_2O_3 ($RE = Sm, Eu$ i Gd), Pr_6O_{11} i WO_3 . Substraty wygrzewano w 1073 K przez 8 godzin w celu usunięcia wilgoci i zaabsorbowanego CO_2 . Stechiometryczne mieszaniny tlenków ujednarodniano przez ucieranie w moździerzu agatowym, a następnie ogrzewano w atmosferze powietrza, w warunkach termicznych opisanych w pracach [32,54,55].



Rys. 18. Dyfraktogramy proszkowe wolframianów $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$).



Rys. 19. Zdjęcia mikroskopowe (SEM) dla $Pr_2W_2O_9$ (górne zdjęcie) i $Gd_2W_2O_9$ (dolne zdjęcie).

Tabela 2

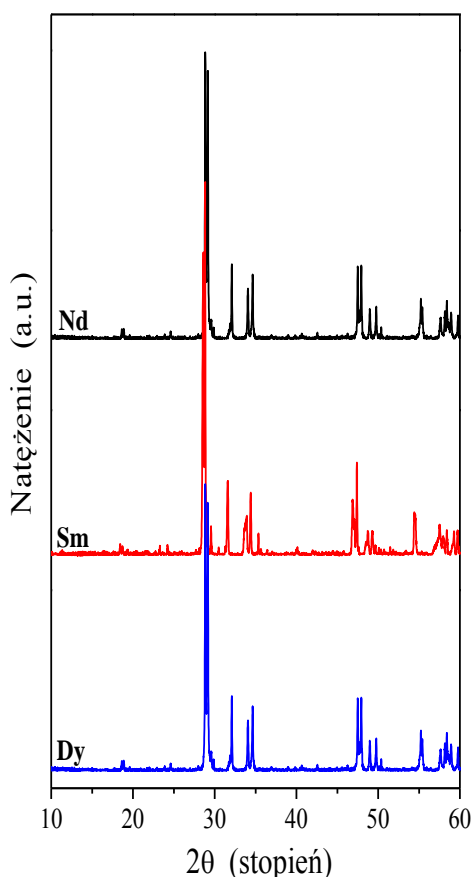
Dane strukturalne dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$. a , b , c , β i V są parametrami rozmiarów komórki elementarnej, d_{exp} i d_{cal} są odpowiednio zmierzonymi i obliczonymi gęstościami właściwymi oraz p_1 jest wielkością porowatości próbki [56].

Związek	Parametry komórki elementarnej					d_{exp}	d_{cal}	p_1
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	V (nm ³)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(%)
$\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$	0.77065(8)	0.98502(10)	0.92691(9)	106.582(8)	0.6999	7.69	7.81	1.54
$\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$	0.75896(4)	0.97672(4)	0.91931(2)	107.629(4)	0.6767	8.22	8.31	1.08
$\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$	0.75942(6)	0.97298(3)	0.91695(5)	107.674(5)	0.6725	8.35	8.39	0.48
$\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$	0.75761(6)	0.96924(6)	0.91482(4)	107.729(4)	0.6609	8.51	8.57	0.70

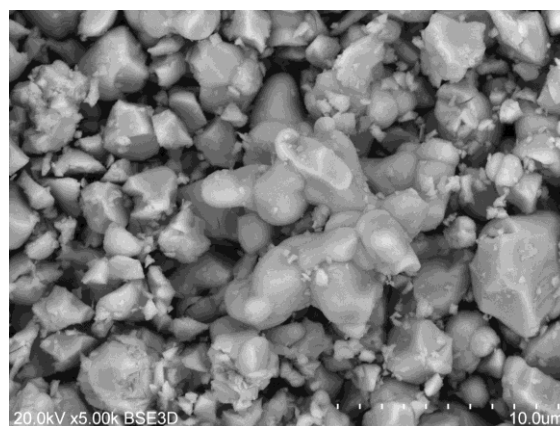
Dyfraktogramy proszkowe próbek $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej, w zakresie kątowym 2θ 10-45° (rys. 18). Bardzo wąskie i intensywne linie dyfrakcyjne obserwowane na dyfraktogramach świadczą o naturze krystalicznej badanych wolframianów. Na podstawie wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych ustalono, że $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ krystalizują w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Obliczone wartości stałych sieciowych $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ przedstawiono w tabeli 2. Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przedstawione na rys. 19 pokazują powierzchnię $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ poddaną obróbce termicznej. Widać na nich dobrze określone granice ziaren, charakterystyczne dla właściwego procesu krystalizacji. Ziarna obu wolframianów są nieregularne i bardzo podobne do siebie kształtem. Ich rozmiary zmieniają się w zakresie od ~0.5 do ~10 μm . Zmierzona gęstość właściwa wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) rośnie w miarę jak maleje promień jonowy ziemi rzadkiej i jej wartość jest nieznacznie mniejsza od gęstości rentgenowskiej, obliczonej na podstawie wyznaczonych parametrów komórki elementarnej każdego wolframianu (tabela 2).

3.3 Związki $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$)

Próbki $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Er$) otrzymano prażąc w fazie stałej mieszaniny następujących wolframianów: $CdWO_4$ i RE_2WO_6 ($RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [57]. Stechiometryczne ilości reagentów naważono, ujednarodniano poprzez ucieranie w moździerzu, a następnie ogrzewano w warunkach opisanych wcześniej [57]. Pełna struktura tych materiałów jest nadal nieznana, ale pomiary XRD wskazują na ich niską symetrię (rys. 20). Otrzymane fazy są izostrukтурalne i krystalizują zapewne w układzie jednoskośnym [57]. Objętość komórek analizowanych związków maleje wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego ziemi rzadkiej. Zdjęcie SEM $CdNd_2W_2O_{10}$ przedstawione na rys. 21 pokazuje rozmiar ziaren w zakresie od ~ 1 do $\sim 7 \mu m$.

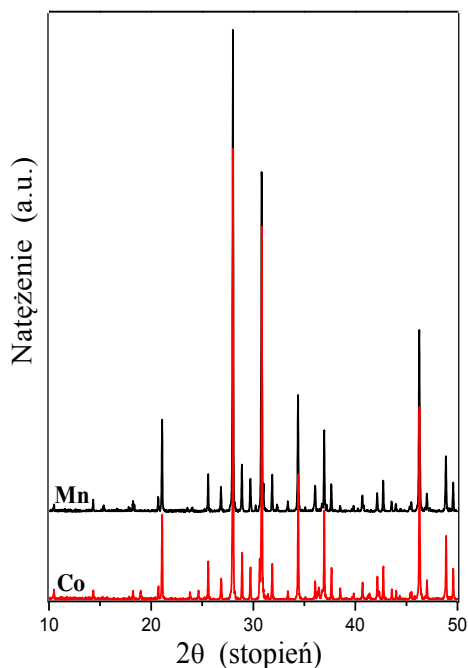


Rys. 20. Dyfraktogramy proszkowe wybranych wolframianów $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Nd, Sm, Dy$).

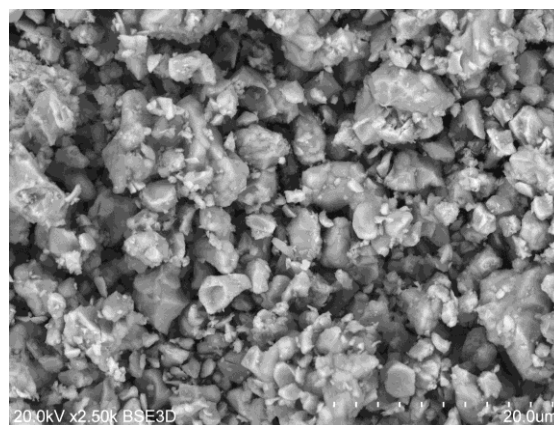


Rys. 21. Zdjęcie mikroskopowe (SEM) $CdNd_2W_2O_{10}$.

Próbki $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) otrzymano prażąc w fazie stałej równomolowe mieszaniny odpowiednich wolframianów: MWO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) z Pr_2WO_6 , w powietrzu, w 12 h etapach ogrzewania oraz w wybranych temperaturach z zakresu 1173-1353 K [58]. Dla uzyskania lepszej reaktywności mieszaniny $\text{MWO}_4/\text{Pr}_2\text{WO}_6$ rozcierano po każdym etapie prażenia w moździerzu agatowym. Dyfraktogramy proszkowe $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) zarejestrowano w temperaturze pokojowej, w zakresie kątowym 2θ 10-50° (rys. 22). Bardzo intensywne i wąskie linie dyfrakcyjne zarejestrowane na tych dyfraktogramach świadczą o naturze krystalicznej badanych wolframianów. Wszystkie zarejestrowanym liniom przypisano wskaźniki Millera oraz identyfikując strukturę badanych związków jako ortorombową [30]. Zdjęcie SEM przedstawione na rys. 23 pokazuje powierzchnię $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ poddaną obróbce termicznej. Widać na nim dobrze określone granice ziaren, charakterystyczne dla prawidłowego procesu krystalizacji związku o strukturze rombowej. Ziarna $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ są nieregularne i bardzo podobne do siebie kształtem. Ich rozmiary zmieniają się w zakresie od ~2 do ~10 μm .



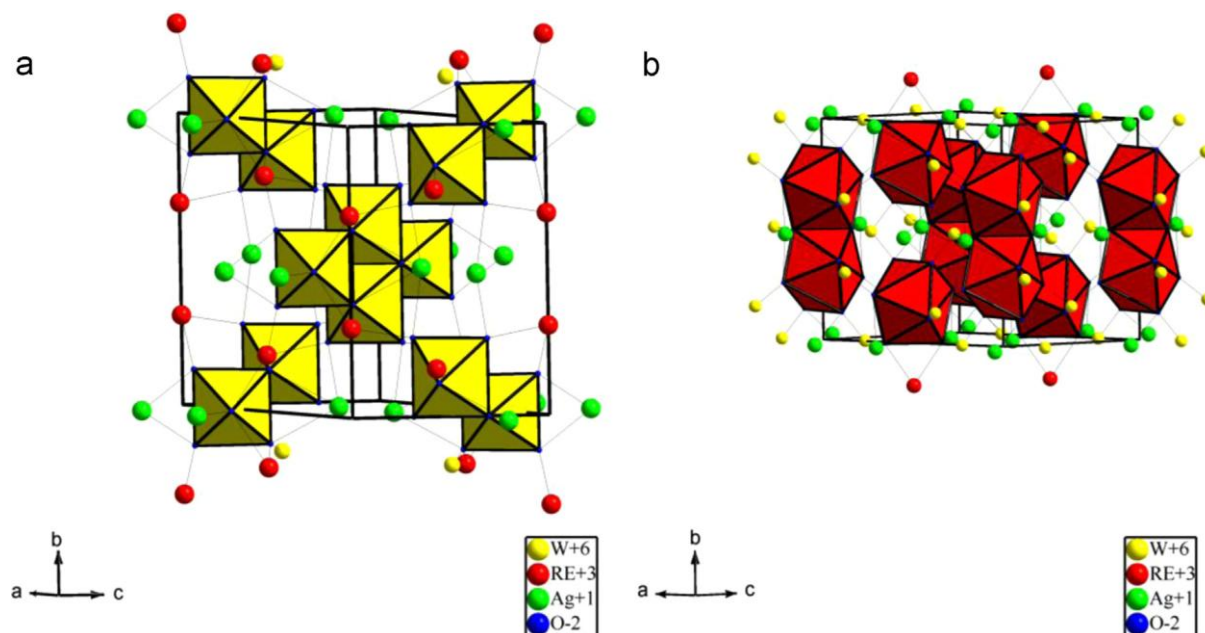
Rys. 22. Dyfraktogramy proszkowe wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Co}, \text{Mn}$).



Rys. 23. Zdjęcie skaningowe wolframianu $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$.

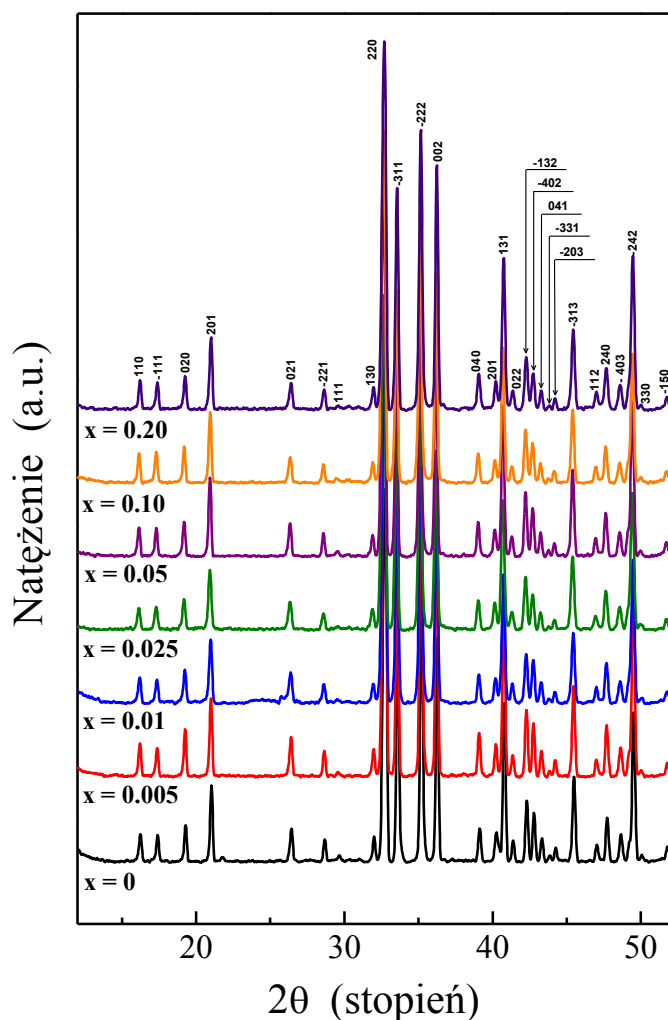
3.4. Roztwór $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$)

Próbki niskotemperaturowej odmiany polimorficznej roztworu stałego $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) otrzymano w wyniku reakcji w fazie stałej stosując następujące substraty: Ag_2WO_4 , $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ i $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$. Odpowiednią mieszaninę dwóch lub trzech wolframianów ujednarodniano poprzez ucieranie w moździerzu agatowym, a następnie ogrzewano w powietrzu w tyglach ceramicznych stosując następujące warunki termiczne podczas prażenia: 973 K (12 h), 1023 K (12 h) 1073 K (12 h) 1123 K (12 h) i 1173 K (12 h). W celu poprawy reaktywności mieszaniny wolframianów rozcierano po każdym 12-h etapie ich ogrzewania. W strukturze niskotemperaturowej jednoskośnej odmiany polimorficznej faz $\text{AgRE}(\text{WO}_4)_2$ (fazy α , grupa przestrzenna $C2/m$, typ struktury $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$, patrz rys. 24a) wyróżnić można oktaedry WO_6 , które połączone czterema wspólnymi krawędziami tworzą izolowane polianiony $(\text{W}_4\text{O}_{16})^{8-}$ oraz poliedry AgO_8 i REO_8 [59]. Poliedry REO_8 łączą się wspólną krawędzią tworząc izolowane jednostki RE_2O_{14} [59].

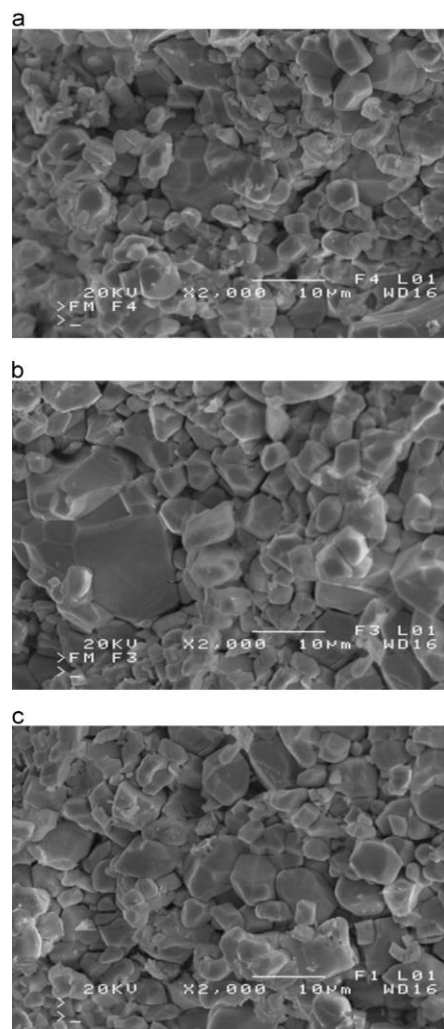


Rys. 24. Struktura $\alpha\text{-AgRE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE} = \text{Ce-Lu}$). Na żółto – izolowane polianiony $(\text{W}_4\text{O}_{16})^{8-}$ (a) i na czerwono – izolowane jednostki RE_2O_{14} (b) [59].

Dyfraktogramy proszkowe polikrystalicznych próbek roztworu stałego $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) zarejestrowano w temperaturze pokojowej, w zakresie kątowym 2θ 10-50° (rys. 25). Bardzo intensywne i wąskie refleksy obserwowane na dyfraktogramach świadczą o naturze krystalicznej tych faz. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazano, że badane fazy krystalizują w strukturze jednoskośnej, w grupie przestrzennej $C2/m$ (rys. 25). Dane krystalograficzne zawarte w tabeli 3 pokazują linowy wzrost objętości komórki elementarnej V i gęstości d_{exp} ze wzrostem zawartości Gd (prawo Vegarda). Zdjęcia SEM matrycy $\text{AgY}(\text{WO}_4)_2$ i dwu próbek roztworowych (rys. 26) pokazują rozmiar ziaren w zakresie od ~1 do ~5 μm .



Rys. 25. Dyfraktogramy proszkowe próbek $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [59].



Rys. 26. Zdjęcia skaningowe $\text{AgY}(\text{WO}_4)_2$ (a), $\text{AgY}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$ (b) i $\text{AgY}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$ (c) [59].

Tabela 3

Dane krystalograficzne $\text{AgY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{AgGd}(\text{WO}_4)_2$ oraz próbek roztworowych $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$. a , b , c , β i V są parametrami rozmiarów komórki elementarnej i d_{exp} jest zmierzona gęstością właściwą [59].

Faza	Parametry komórki elementarnej				$V \text{ (nm}^3\text{)}$	$d_{\text{exp}} \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$
	$a \text{ (nm)}$	$b \text{ (nm)}$	$c \text{ (nm)}$	$\beta \text{ (}^\circ\text{)}$		
$\text{AgY}(\text{WO}_4)_2$	0.79885(2)	1,0698(3)	0.72298(4)	99.192(1)	0.61784(2)	7.45
$\text{AgY}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}(\text{WO}_4)_2$	0.79903(3)	1,0701(2)	0.72303(5)	99.188(2)	0.61819(3)	7.46
$\text{AgY}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$	0.79908(1)	1,0702(1)	0,72304(2)	99.184(1)	0.61828(2)	7.47
$\text{AgY}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}(\text{WO}_4)_2$	0.79914(2)	1,0703(4)	0.72313(4)	99.181(3)	0.61848(4)	7.48
$\text{AgY}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}(\text{WO}_4)_2$	0.79928(5)	1,0706(3)	0.72317(4)	99.176(2)	0.61881(3)	7.49
$\text{AgY}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$	0.79961(4)	1,0711(3)	0.72344(1)	99.156(2)	0.61957(4)	7.51
$\text{AgY}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{WO}_4)_2$	0.80024(3)	1,0719(2)	0.72381(2)	99.118(5)	0.62082(2)	7.57
$\text{AgGd}(\text{WO}_4)_2$	0.80049(2)	1,0803(1)	0.72702(2)	98.795(2)	0.62861(2)	8.11

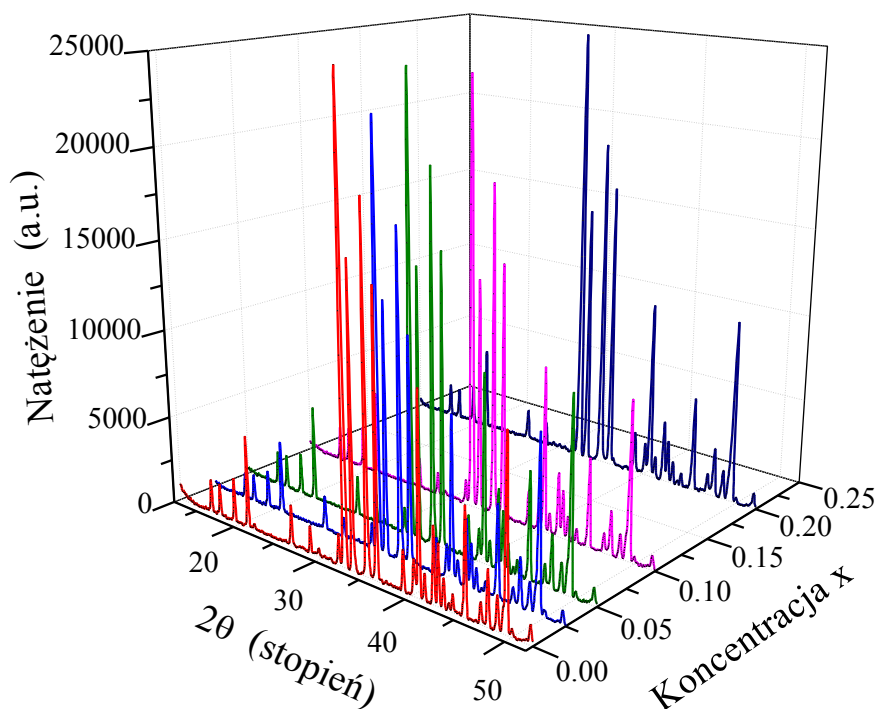
3.5. Roztwór $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$)

Próbki niskotemperaturowej odmiany polimorficznej roztworu stałego opisanego wzorem $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) otrzymano poprzez prażenie w powietrzu stechiometrycznych mieszanin następujących wolframianów: Ag_2WO_4 , $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ i $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, w temperaturach z zakresu od 873 K do 1073 K. Syntezę badanych próbek przedstawia następujące równanie:

$$\text{Ag}_2\text{WO}_{4(s)} + (1-x) \cdot \text{Y}_2(\text{WO}_4)_{3(s)} + x \cdot \text{Nd}_2(\text{WO}_4)_{3(s)} = 2\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_{2(s)}.$$

Badane fazy krystalizują w strukturze jednoskośnej, w grupie przestrzennej $C2/m$ [60], analogicznie jak próbki roztworu $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ [59]. Strukturę niskotemperaturowej odmiany polimorficznej roztworu $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) budują polianiony $(\text{W}_4\text{O}_{18})^{8-}$ oraz wielościany $\text{Y}(\text{Nd})\text{O}_8$ i AgO_8 . Dwa sąsiednie wielościany REO_8 połączone są wspólną krawędzią tworząc izolowane jednostki RE_2O_{14} równoległe do osi b [60]. Dyfraktogramy proszkowe próbek roztworu $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) zostały

zarejestrowane w temperaturze pokojowej, w zakresie kątowym 2θ 10-50° i są pokazane na rys. 27 w trójwymiarowym układzie współrzędnych.

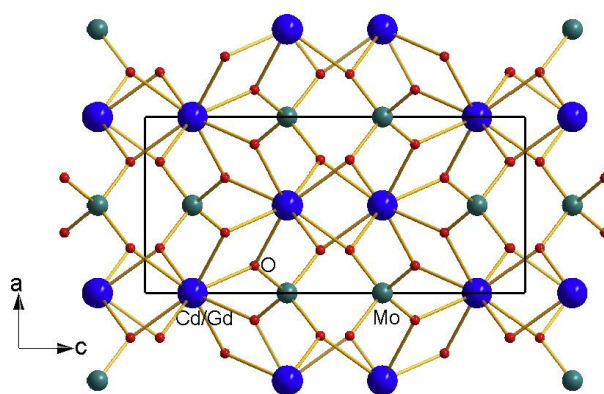


Rys. 27. Dyfraktogramy proszkowe próbek roztworu $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$).

3.6. Roztwór $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$)



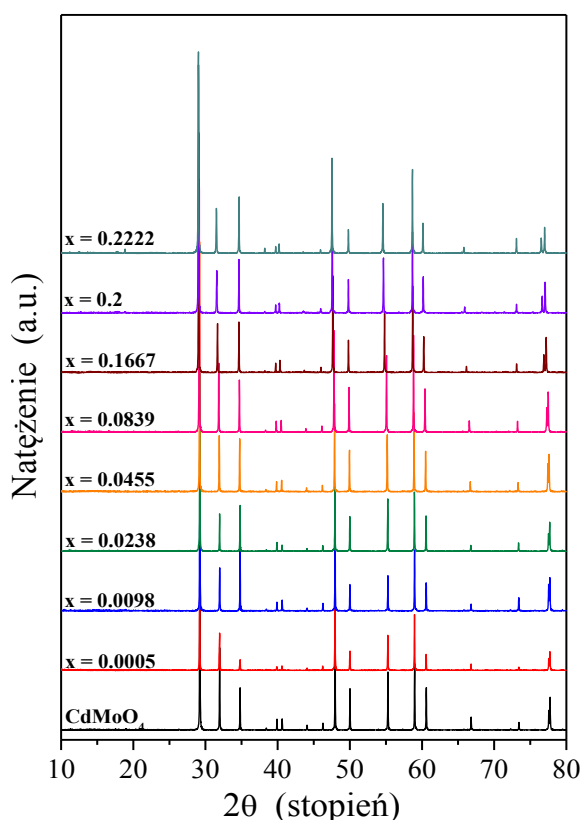
Rys. 28. Zdjęcie monokryształu $\text{Cd}_{0.958}\text{Gd}_{0.028}\square_{0.014}\text{MoO}_4$ [36].



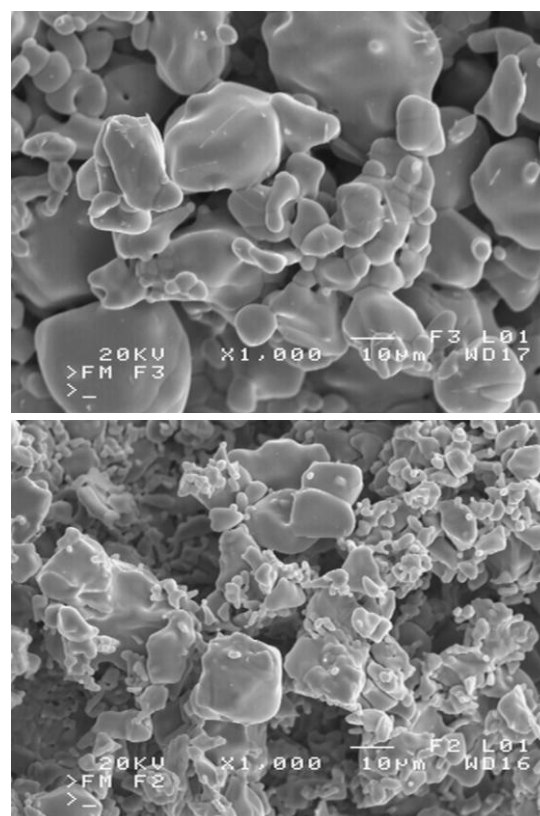
Rys. 29. Struktura monokryształu $\text{Cd}_{0.958}\text{Gd}_{0.028}\square_{0.014}\text{MoO}_4$ [36].

Polikrystaliczne próbki roztworu stałego o wzorze $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) otrzymano metodą spiekania w wysokiej temperaturze

mieszanin $\text{CdMoO}_4/\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, w których zawartość molibdenianu gadolinu nie przekraczała 50 % mol [61-64]. Zarówno polikryształy $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ [62], jak i monokryształ $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0.014$) wyhodowany metodą Czochralskiego (rys. 28) [36] krystalizują w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej $I4_1/a$ i wykazują strukturę czystej matrycy tj. CdMoO_4 (struktura szelitu) (rys. 29). We wzorze $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ symbol \square oznacza wakansje kationowe, a parametr x w przypadku roztworu zawierającego Gd zawiera się w przedziale od 0 do 0,25. Dyfraktogramy proszkowe wybranych próbek roztworu $\text{Cd}_{1-3x}\square_x\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej, w zakresie kątowym 2θ 10-80° (rys. 30). W przypadku monokryształu wyznaczono pełną strukturę [36]. Zdjęcia skaningowe pokazuje, że rozmiary ziaren molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) zmieniają się w zakresie od ~2 do ~30 μm (rys. 31).



Rys. 30. Dyfraktogramy proszkowe faz $\text{Cd}_{1-3x}\square_x\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ [62].



Rys. 31. Zdjęcia SEM CdMoO_4 (górne zdjęcie) i $\text{Cd}_{0.4}\square_{0.2}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_4$ (dolne zdjęcie) [62].

4. Eksperyment

Część doświadczalna rozprawy doktorskiej obejmuje pomiary: 1) przewodnictwa elektrycznego, termosily, stałej dielektrycznej, tangensa kąta stratności, charakterystyk prądowo-napięciowych i konduktancji w 300 i 400 K oraz podatności magnetycznej i izoterm namagnesowania, wykonane w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, 2) widm rezonansu paramagnetycznego (EPR) wykonanych w Instytucie Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie oraz 3) widm rozproszonego odbicia promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletowym, widzialnym i bliskiej podczerwieni (UV-vis-NIR) wykonanych w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

4.1. Pomiar podatności magnetycznej i namagnesowania



Rys. 32. Magnetometr MPMS XL do pomiaru podatności ac i dc oraz namagnesowania.

Pomiar podatności i izoterm magnetycznych wykonano przy pomocy magnetometru Quantum Design System (MPMS XL) (rys. 32). Dynamiczna podatność magnetyczna (ac) była mierzona w przedziale temperatur 2-300 K w

zmiennym polu magnetycznym o amplitudzie $H_{ac} = 3,9$ Oe i częstotliwości $f = 300$ Hz. Statyczna podatność magnetyczna (dc) była mierzona w stałym polu magnetycznym $H_{dc} = 1$ kOe i rejestrowana dla próbki chłodzonej w polu magnetycznym (FC) i nie chłodzonej w polu magnetycznym (ZFC). Izotermy magnetyczne mierzono w temperaturach 2 i 300 K i w stałym polu magnetycznym do 70 kOe. Moment efektywny μ_{eff} wywiedziony z prawa Curie wyliczono ze wzoru [65,66]:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}} \sqrt{C} = \sqrt{8} \sqrt{C} \approx 2,83 \sqrt{C}, \quad (1)$$

gdzie: k jest stałą Boltzmanna, C jest stałą Curie, N_A jest liczbą Avogadro i μ_B jest magnetonem Bohra. Czynniki Landégo, g , został określony ze stałej Curie wyrażonej wzorem [66]:

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k}, \quad (2)$$

i oznaczony jako g_χ , gdzie J jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu. W celu porównania czynnika Landégo został także określony w obszarze paramagnetycznym w niskich temperaturach, z dopasowania doświadczalnej krzywej pierwotnego magnesowania M funkcją Brillouina $B_J(x)$ wyrażoną wzorem [66]:

$$M = M_0 B_J(x) = M_0 \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x}{2J} \right], \quad (3)$$

i oznaczony jako g_M , gdzie $x = g_M J \mu_B H / kT$, a M_0 jest namagnesowaniem dla największej wartości H/T .

4.2. Pomiar przewodnictwa elektrycznego i charakterystyk I-V

Przewodnictwo elektryczne, konduktancja i charakterystyki prądowo-napięciowe (I - V) były mierzone metodą DC przy użyciu elektrometru typu 6517B (High Resistance Meter) firmy KEITHLEY w przedziale temperatur

300-400 K (rys. 33). Energia aktywacji została wyznaczona ze wzoru Arrheniusa: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$ w przedziale temperatur 350-400 K, gdzie σ_0 jest przewodnictwem referencyjnym. Do pomiarów elektrycznych próbki proszkowe były pastylkowane w kształcie dysku (średnica 10 mm i grubość 1-2 mm) pod ciśnieniem 1,5 GPa i spiekane przez 2 h w temperaturze 873 K. Kontakty elektryczne wykonano z pasty srebrnej (Degussa Leitsilber 200).



Rys. 33. Układ do pomiaru przewodnictwa elektrycznego, konduktancji i charakterystyk prądowo-napięciowych (I - V).

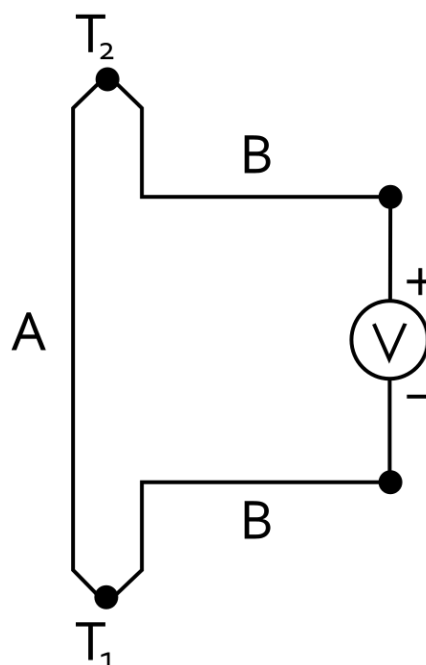
4.3. Pomiar termosiły

Siłę termoelektryczną (współczynnik Seebecka) mierzono w przedziale temperatur 300-600 K przy pomocy układu Seebeck Effect Measurement System (MMR Technologies, Inc., USA) (rys. 34). Urządzenie posiada regulator temperatury z oprogramowaniem w zakresie 80-730 K, stanowisko montażowe z przystawką nisko- i wysokotemperaturową, programowalny układ sterowania

do pomiaru termosiły zawierający dwa 16 bitowe konwertery analogowo-cyfrowe (ADC) o rozdzielczości 50 nV, które przetwarzają jednocześnie dane z próbki odniesienia i próbki badanej. Ponadto układ sterowania kontroluje różnicę temperatur wzdłuż próbki w celu pomiaru napięcia Seebecka, jak również komunikuje się z komputerem za pomocą interfejsów, posiada komorę próżniową z dwoma pokrywami, zestaw płytek z przedwzmacniaczami (dla próbek z niską i wysoką opornością), zestaw do kontroli przepływu gazu ochronnego (azotu) oraz wymienny filtr gazu z suszarką. Parametry techniczne układu do badania zjawiska Seebecka są zestawione w tabeli 4.



Rys. 34. Układ do pomiaru termosiły (współczynnika Seebecka).



Rys. 35. Schemat ideowy obwodu termoelektrycznego do badania termosiły.

Obwód termoelektryczny do badania zjawiska Seebecka przedstawiony na rys. 35 składa się z dwóch różnych przewodników A i B (lub półprzewodników), których złącza znajdują się odpowiednio w temperaturach T_1 i T_2 . Gdy $T_2 > T_1$ to pojawiający się gradient temperatury ∇T między tymi stykami powoduje

powstanie różnicy potencjałów odpowiadającej napięciu U_{AB} , które jest proporcjonalne do różnicy temperatur $T_2 - T_1$ obydwu styków:

$$U_{AB} = V_B - V_A = S \cdot (T_2 - T_1), \quad (4)$$

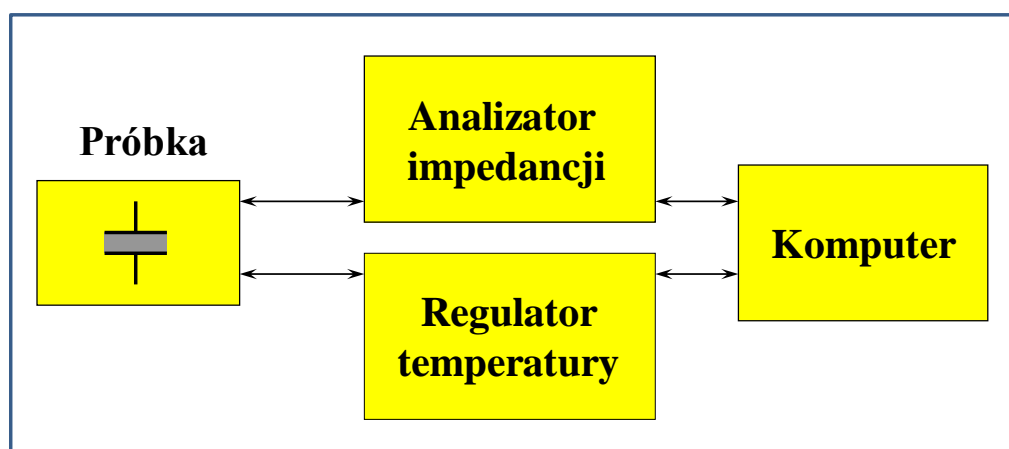
gdzie S jest współczynnikiem Seebecka zwanym też w literaturze termosilą.

Tabela 4

Parametry techniczne układu do badania termosily.

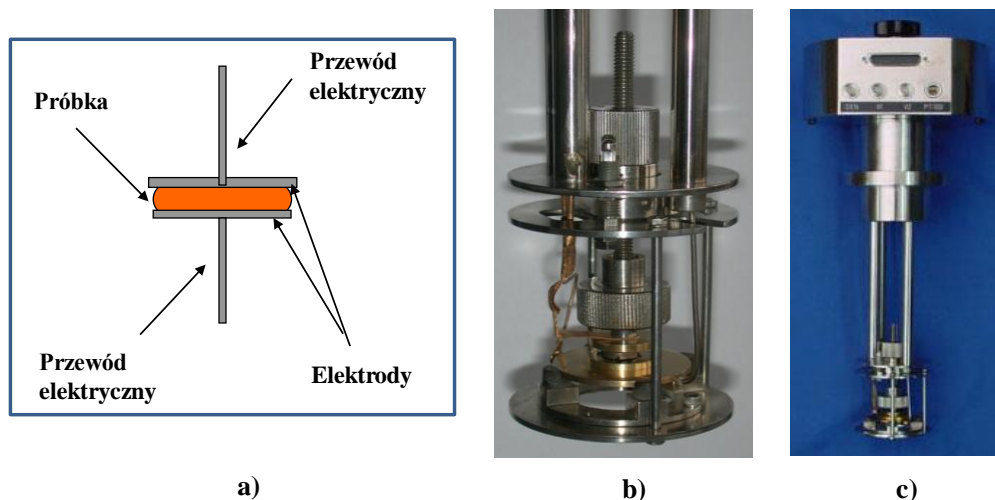
Funkcja	Zakres
Maksymalne napięcie mierzone	od -3 do 3 mV
Rozdzielczość	50 nV
Niezgodność różnicowego napięcia niezrównoważenia	<0.1 %
Minimalna moc jednostki grzejnika, która określa różnicę temperatury w próbce (900 mW maks.)	0.1 mW
Liczba odczytów uśredniana automatycznie	do 128
Maksymalna długość próbki	1 cm
Minimalna długość próbki (zależna od montażu kanałów)	2 mm

4.4. Pomiar przenikalności dielektrycznej



Rys. 36. Schemat blokowy do pomiaru stałej dielektrycznej.

Układ pomiarowy do badania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, na którym zostały wykonane pomiary przenikalności elektrycznej (rys. 36-38) pracuje w zakresie częstotliwości: 10 μ Hz – 1,8 GHz z automatyczną regulacją temperatury (QUATRO Cryosystem) od 123 K do 673 K. Pomiary przenikalności elektrycznej ϵ_r i tangensa stratności $\tan \delta$ wykonano w przedziale temperatur 173-373 K i w zakresie częstotliwości 10^{-1} - 10^6 Hz.



Rys. 37. Uchwyt próbki: a) schemat, b) końcówka uchwytu, c) uchwyt wraz z oprzyrządowaniem (dzięki uprzejmości S. Pawlusa).



Rys. 38. Widok ogólny szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego BDS 80 NOVOCONTROL (dzięki uprzejmości S. Pawlusa).

4.5. Badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)

Spektrometr Brukera typu EleXsys E500 EPR z falą ciągłą, pracujący w paśmie 9,5 GHz i polu magnetycznym modulowanym z częstotliwością 100 kHz wyposażony jest w dwunastocalowy magnes z regulowaną odległością między nabiegunnikami oraz 19 kW zasilacz prądu stałego umożliwiający uzyskanie pola magnetycznego do wartości 1,1 T (rys. 39). Próbkki proszkowe o masie 30 mg były umieszczone w kwarcowych ampulach o średnicy 4 mm. Widma EPR – pierwsze pochodne absorpcji względem pola magnetycznego – były rejestrowane jako funkcje pola magnetycznego w przedziale od 10 do 750 mT. Temperaturowe pomiary widm EPR były wykonywane w przepływowym kriostacie helowym ESP firmy Oxford Instruments w przedziale temperatur od 78 K do 200 K.



Rys. 39. Spektrometr Bruker EleXsys E500 EPR z falą ciągłą do badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego [43].

4.6. Pomiary UV-Vis-NIR



Rys. 40. Spektrofotometr UV-Vis-NIR firmy JASCO-V670 do badań widm rozproszonego odbicia promieniowania elektromagnetycznego w zakresie 200-1000 nm (dzięki uprzejmości E. Tomaszewicz).

Spektrofotometr typu JASCO-V670 wyposażony w kulę całkującą (rys. 40) został wykorzystany do badań widm rozproszonego odbicia promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego i bliskiej podczerwieni (UV-Vis-NIR). Widma zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej w zakresie długości fal 200-1000 nm. W celu wyznaczenia wartości przerwy energetycznej widma te były przekształcane przy pomocy funkcji Kubelki-Munka $F(R)$ [67]:

$$F(R) = (1-R)^2/2R, \quad (5)$$

gdzie R jest współczynnikiem odbicia promieniowania od powierzchni próbki. Wiadomo, że pomiędzy wartością przerwy energetycznej E_g , a współczynnikiem absorpcji molowej α istnieje zależność postaci [68]:

$$\alpha h\nu = F(R) \cdot h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (6)$$

gdzie A jest stałą proporcjonalności, h jest stałą Plancka, ν jest częstotliwością padającego promieniowania, a n jest stałą przyjmującą wartości: $1/2$, $3/2$, 2 i 3 w zależności od rodzaju przejścia elektronowego [69]. Szerokość pasma zabronionego E_g dla prostego dozwolonego przejścia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa ($n = 1/2$) została obliczona metodą ekstrapolacji liniowej części zależności $[F(R) \cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ przecinającej oś odciętych [69].

5. Wyniki pomiarów

Badania właściwości fizycznych wolframianów: $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$), $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$), $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$), $AgY_{1-x}Nd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) oraz molibdenianów $Cd_{1-3x}Gd_{2x}\square_xMoO_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) skoncentrowane były głównie na pomiarach elektrycznych, tj. przewodnictwa elektrycznego, termosyły, charakterystyk prądowo-napięciowych ($I-V$) i konduktancji. Uzupełnieniem tych badań są pomiary podatności magnetycznej, namagnesowania i elektronowego rezonansu paramagnetycznego roztworu $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$), wyznaczenie przerwy energetycznej E_g , a także badania spektroskopii dielektrycznej związków $CuSm_2W_2O_{10}$, $Cu_3Sm_2W_4O_{18}$, $CoEu_4W_3O_{16}$ i $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$) celem porównania ich z wcześniej wykonanymi już badaniami magnetycznymi i dielektrycznymi wyżej wymienionych wolframianów [27-36,43,45].

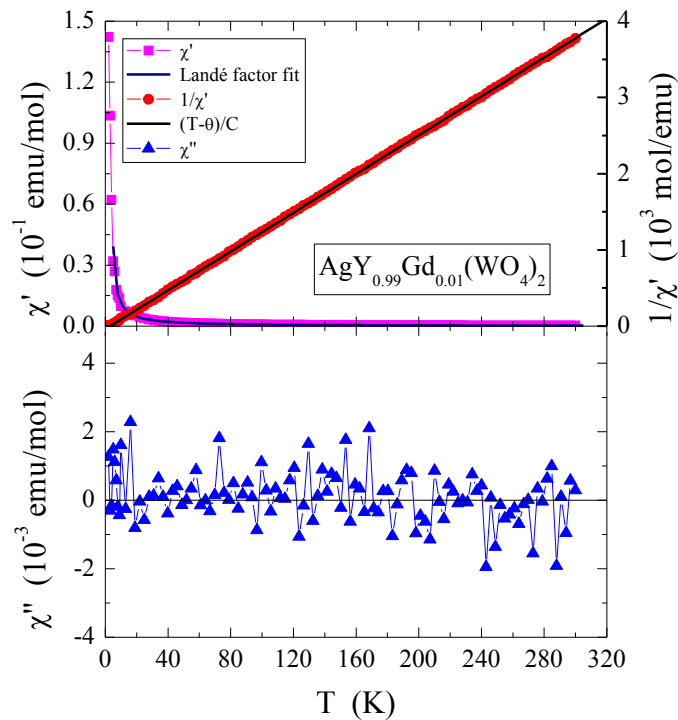
5.1. Badania magnetyczne i EPR roztworu $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$)

Wyniki badań magnetycznych podwójnych wolframianów $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) przedstawione są na rys. 41-50 i w tabeli 5 [59].

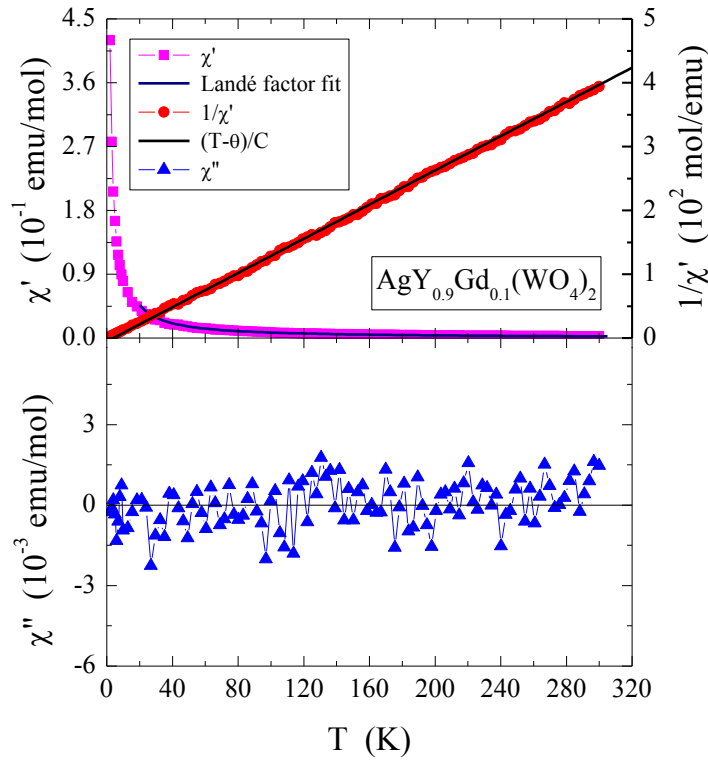
Temperaturowa zależność składowej rzeczywistej podatności magnetycznej $\chi'(T)$ (rys. 41-44) oraz izotermy magnetyczne $M(H)$ (rys. 45 i 46) pokazują paramagnetyczne zachowanie wszystkich badanych próbek w przedziale temperatur 2-300 K. W szczególności izotermy magnetyczne $M(H)$ zmierzone w temperaturze 2 K (rys. 45) są charakterystyczne dla funkcji Brillouina i sugerują paramagnetyczną odpowiedź na przyłożone zewnętrzne stałe pole magnetyczne. Liniowa zależność $M(H)$ w temperaturze 300 K jest typowa dla paramagnetyków o zawartości gadolinu $x = 0,1$; $0,2$ i 1 , jak również dla diamagnetyka o zawartości $x = 0,01$ (rys. 46). Ten ostatni przypadek pokazuje, że przyczynę diamagnetyczny momentu magnetycznego jest silny we wszystkich badanych próbkach [70]. W przedziale temperatur 2-300 K zarówno krótko- jak i długozasięgowe oddziaływania magnetyczne nie konkurują ze sobą, o czym świadczy zanik urojonej składowej podatności (rys. 41-44), jak też brak rozszczepienia podatności magnetycznej mierzonej w trybie ZFC i FC (rys. 47). Może to oznaczać również, że nie ma strat energii potrzebnej m.in. na ruch ścian domenowych, rotację wektora namagnesowania wewnątrz domeny, czy też reorientacją spinów w próbce. Podobne zachowanie zostało zaobserwowane w innych wolframianach zbadanych wcześniej, takich jak $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$), $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [29], $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}$) [31] i R_2WO_6 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Gd}$) [27].

Z danych zamieszczonych w tabeli 5, gdzie C jest stałą Curie, θ – paramagnetyczną temperaturą Curie-Weiss, μ_{eff} – momentem efektywnym, p_{eff} – efektywną liczbą magnetonów Bohra, M – namagnesowaniem w 2 K i w 70 kOe oraz g_{χ} i g_M – czynnikami Landé’go oszacowanymi odpowiednio ze stałej Curie i z dopasowania funkcją Brillouina wynika, że wartości paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa θ są małe i ujemne dla próbki o zawartości $x = 0,2$ oraz dodatnie dla pozostałych badanych próbek, co świadczy o słabych krótkozasięgowych odpowiednio antyferro- i ferromagnetycznych

oddziaływaniach poniżej temperatury 2 K [59]. Dodatkowo iloczyn $\chi' T$ (rys. 48) oraz efektywny moment magnetyczny μ_{eff} (rys. 49) w funkcji temperatury mają prawie stałą wartość, co potwierdza istnienie krótkozasięgowych ferromagnetycznych oddziaływań w badanym zakresie pomiarowym. Doświadczalna wartość efektywnego momentu magnetycznego dla wszystkich badanych wolframianów odpowiada stanowi wysokospinowemu jonu Gd^{3+} ($S = 7/2$), która dobrze koreluje z efektywną liczbą magnetonów Bohra. Przemawiają za tym również wartości czynnika Landé'go ($g \approx 2$) wyznaczone zarówno ze stałej Curie (równanie 2), jak również otrzymane w metodzie dopasowania izoterm magnetycznych funkcją Brillouina (rys. 50, tabela 5). Wartości te dobrze zgadzają się z wartościami otrzymanymi z rezonansu paramagnetycznego EPR opisanymi w dalszej części pracy (rozdz. 5.1).



Rys. 41. Rzeczywista χ' i urojona χ'' składowa podatności magnetycznej oraz jej odwrotność $1/\chi'$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$ zmierzona w zmiennym polu magnetycznym $H_{\text{ac}} = 3,9 \text{ Oe}$ o częstotliwości $\nu = 300 \text{ Hz}$. Czarna ciągła linia $(T-\theta)/C$ oznacza obszar Curie-Weissa, natomiast granatowa ciągła linia jest dopasowaniem umożliwiającym oszacowanie czynnika Landé'go ze stałej Curie [59].

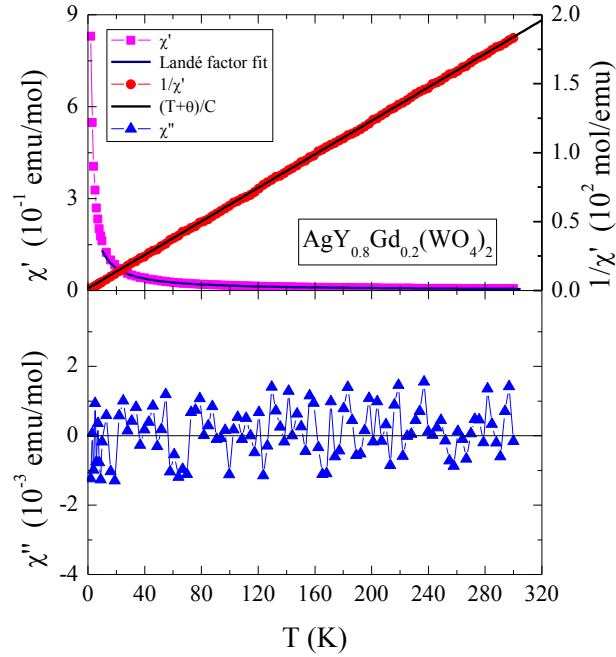


Rys. 42. Rzeczywista χ' i urojona χ'' składowa podatności magnetycznej oraz jej odwrotność $1/\chi'$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$ zmierzona w zmiennym polu magnetycznym $H_{ac} = 3,9$ Oe o częstotliwości $\nu = 300$ Hz. Czarna ciągła linia $(T-\theta)/C$ oznacza obszar Curie-Weissa, natomiast granatowa ciągła linia jest dopasowaniem umożliwiającym oszacowanie czynnika Landé'go ze stałej Curie [59].

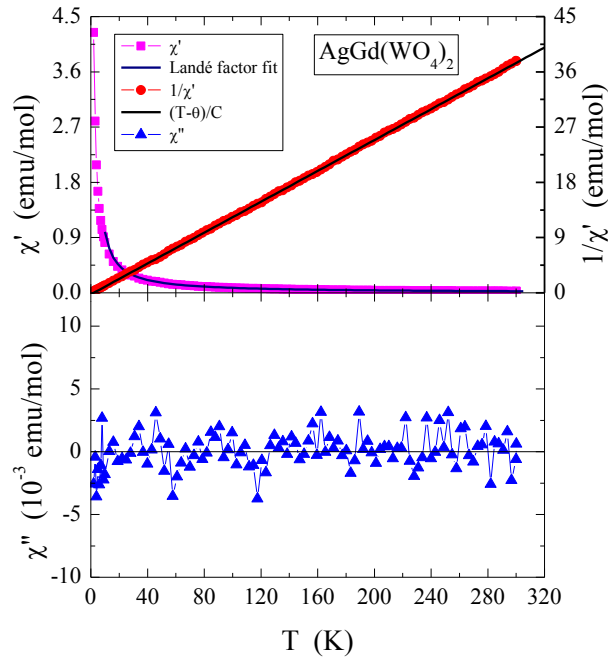
Tabela 5

Parametry magnetyczne $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$. C jest stałą Curie, θ jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weiss, μ_{eff} jest momentem efektywnym, p_{eff} jest efektywną liczbą magnetonów Bohra, M jest namagnesowaniem w 2 K and i w 70 kOe, g_χ i g_M są czynnikami Landé'go oszacowanymi odpowiednio ze stałej Curie i z dopasowania funkcją Brillouina.

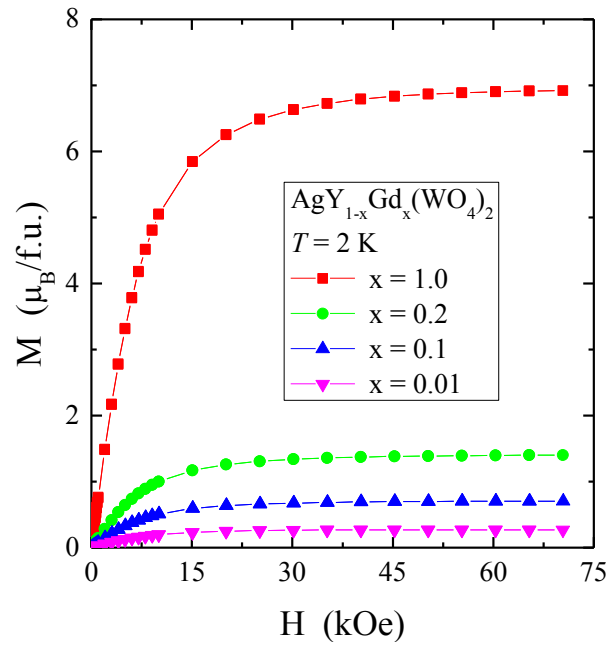
x	C (emu·K/mol)	θ (K)	μ_{eff} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	p_{eff}	M ($\mu_B/\text{f.u.}$)	g_χ	g_M
0.01	0.0786	2.8	0.793	0.794	0.268	1.99	2.05
0.1	0.746	4.0	2.444	2.510	0.704	1.94	2.05
0.2	1.645	-2.5	3.630	3.550	1.401	2.04	2.05
1	7.903	2.0	7.956	7.937	6.921	2.00	2.05



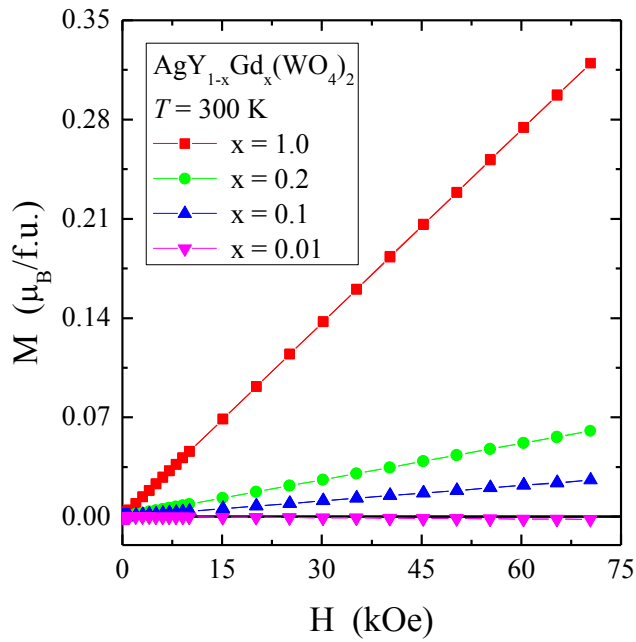
Rys. 43. Rzeczywista χ' i urojona χ'' składowa podatności magnetycznej oraz jej odwrotność $1/\chi'$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{WO}_4)_2$ zmierzona w zmiennym polu magnetycznym $H_{ac} = 3,9$ Oe o częstotliwości $\nu = 300$ Hz. Czarna ciągła linia $(T+\theta)/C$ oznacza obszar Curie-Weissa, natomiast granatowa ciągła linia jest dopasowaniem umożliwiającym oszacowanie czynnika Landé'go ze stałej Curie [59].



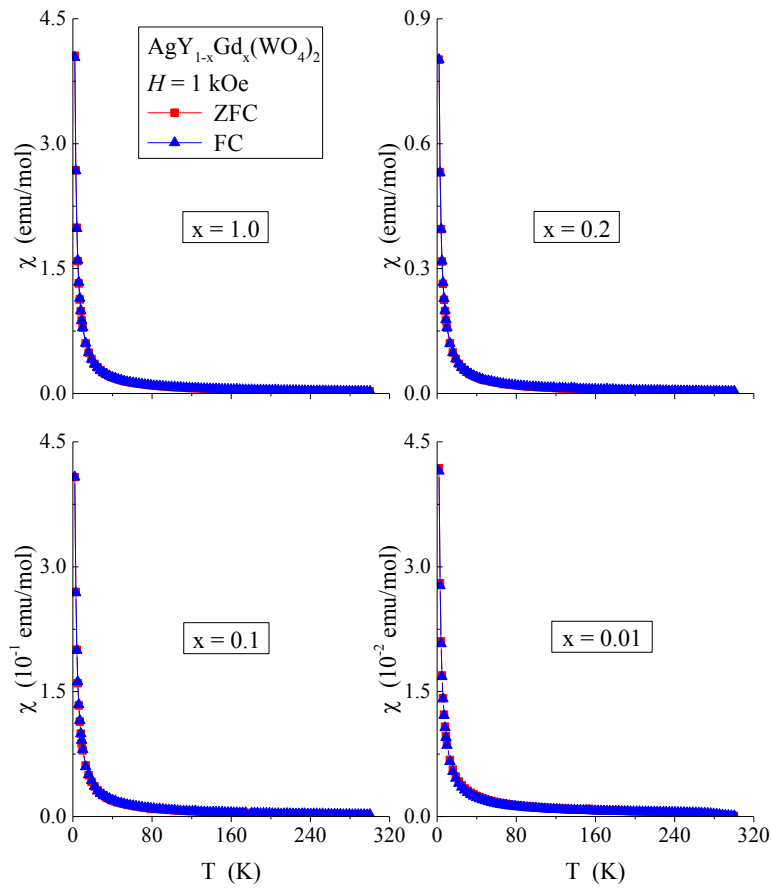
Rys. 44. Rzeczywista χ' i urojona χ'' składowa podatności magnetycznej oraz jej odwrotność $1/\chi'$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgGd}(\text{WO}_4)_2$ zmierzona w zmiennym polu magnetycznym $H_{ac} = 3,9$ Oe o częstotliwości $\nu = 300$ Hz. Czarna ciągła linia $(T-\theta)/C$ oznacza obszar Curie-Weissa, natomiast granatowa ciągła linia jest dopasowaniem umożliwiającym oszacowanie czynnika Landé'go ze stałej Curie [59].



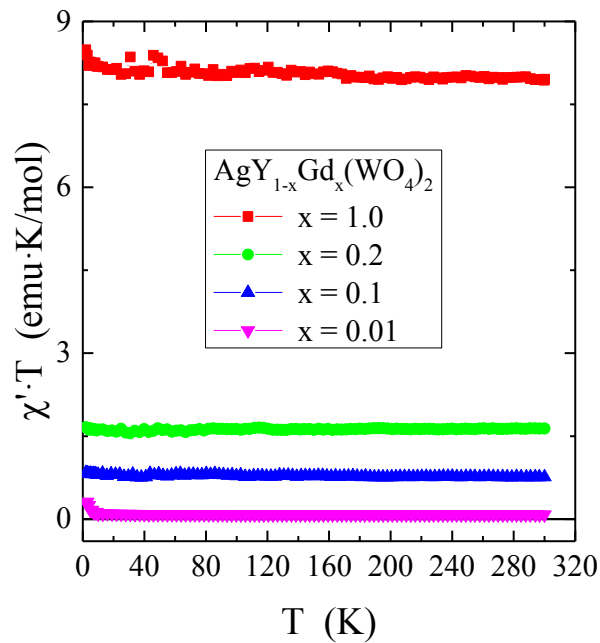
Rys. 45. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) w temperaturze 2 K [59].



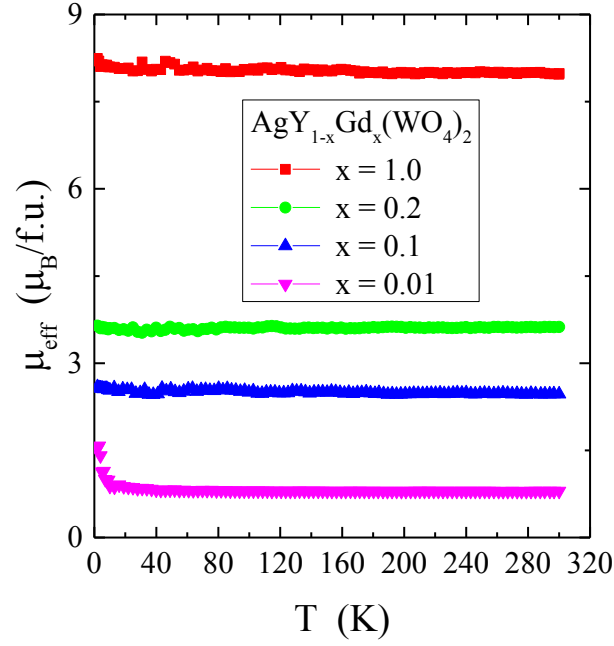
Rys. 46. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) w temperaturze 300 K [59].



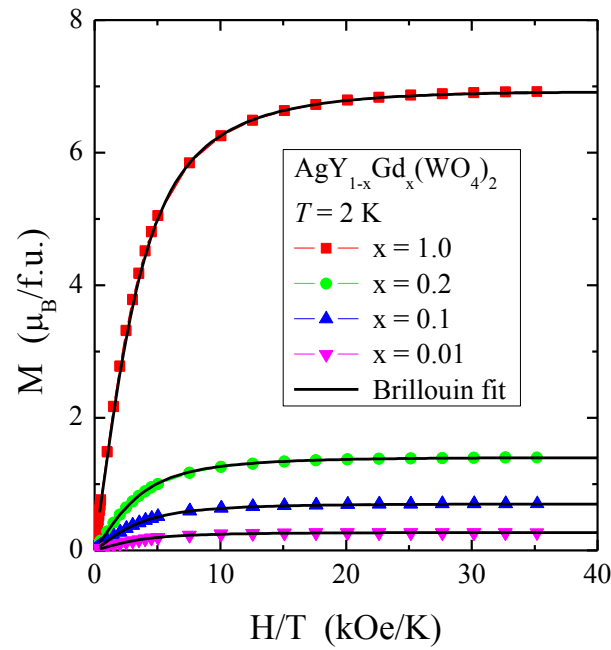
Rys. 47. Podatność magnetyczna χ chłodzona w polu zerowym (ZFC) i niezerowym (FC) w funkcji temperatury T oraz mierzona w stałym polu magnetycznym $H = 1$ kOe dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) [59].



Rys. 48. Iloczyn $\chi' \cdot T$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) [59].

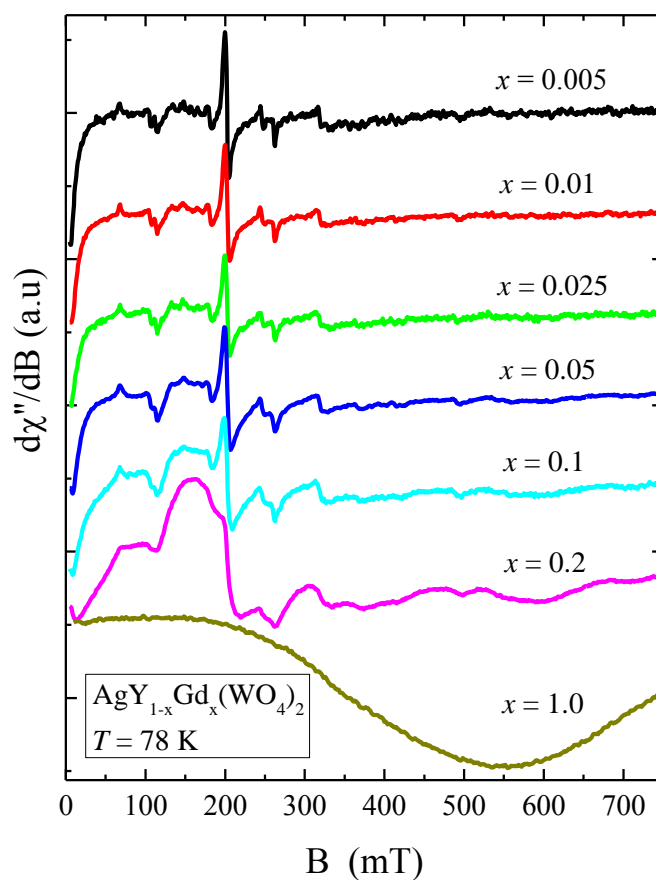


Rys. 49. Efektywny moment magnetyczny μ_{eff} w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) [59].



Rys. 50. Namagnesowanie M w funkcji zredukowanej wielkości H/T dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$). Czarna ciągła linia jest dopasowaniem doświadczalnej krzywej pierwotnego magnesowania funkcją Brillouina $B_J(x)$ wyrażoną wzorem (3) dla efektywnej liczby kwantowej wypadkowego momentu pędu $J = 7/2$ w temperaturze 2 K [59].

Widma rezonansowe pasma X obserwowane w atmosferze ciekłego azotu ujawniły słabe sygnały pochodzące od jonu paramagnetycznego Gd^{3+} (rys. 51). Widma EPR były widoczne w całym badanym przedziale temperatur, tj. 78-200 K. Dla próbek z zawartością gadolinu $x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05$ i $0,1$ rejestrowane widma EPR były bardzo podobne i miały złożony kształt, typowy dla paramagnetycznych centrów zawierających jony Gd^{3+} z $J = 7/2$ i subtelną strukturę linii widmowej. Gdy zawartość gadolinu przekroczyła $x = 0,1$ kształt widma rezonansowego zmienił się istotnie ze względu na zwiększenie oddziaływań wewnątrz bardziej skondensowanego (silniejszego) układu magnetycznego, dającego ostatecznie jedną szeroką linię rezonansową dla $\text{AgGd}(\text{WO}_4)_2$ (najniższe widmo na rys. 51). Podobne efekty zostały zaobserwowane w wielu związkach zawierających gadolin [71,72].

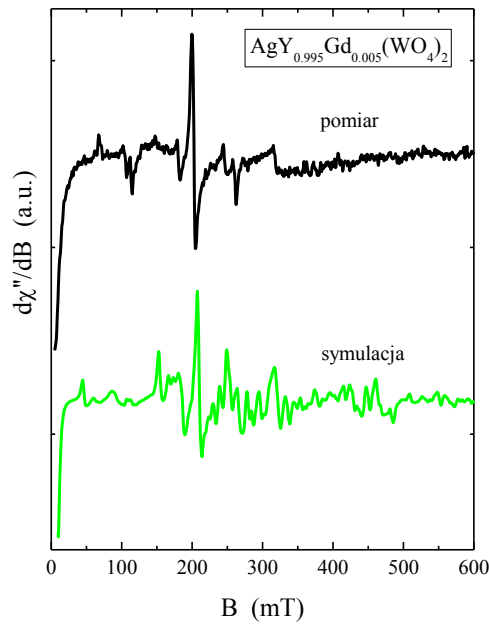


Rys. 51. Amplituda sygnału EPR $d\chi''/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$ i $1,0$) w temperaturze 78 K [59].

W ogólności w pomiarach EPR oczekuje się, że jony Gd^{3+} wytworzą widmo składające się z siedmiu linii pochodzących z przejść pomiędzy ośmioma poziomami stanu spinowego $S = 7/2$, wywołane specyficznym polem krystalicznym jego lokalnego środowiska. Mając na uwadze strukturę krystaliczną $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$, w której położenia oktaedryczne zajmują jony Gd^{3+} , symulację widm EPR przeprowadzono przy pomocy Hamiltonianu spinowego postaci:

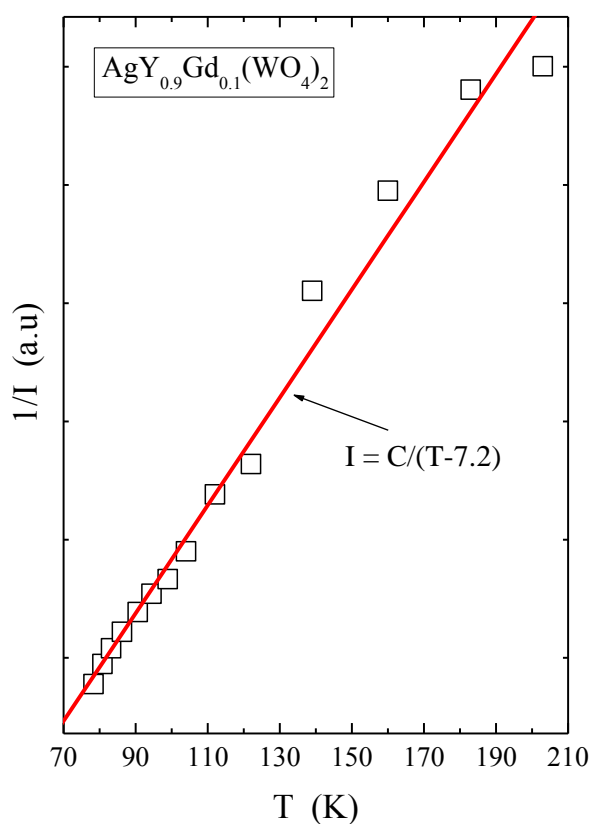
$$H_S = \mu_B B g S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \sum B_q^k O_q^k, \quad (7)$$

gdzie człon pierwszy równania (7) jest członem Zeemana, człon drugi i trzeci tego równania reprezentują odpowiednio rozszczepienie w zerowym polu, charakterystyczne dla osiowej symetrii z parametrem D i rombowej dystorsji z parametrem E . Ostatni człon równania (7) zawiera operatory Stevensa wyższego rzędu, zależne od specyficznej symetrii pola krystalicznego położenia jonów Gd^{3+} w sieci krystalicznej.



Rys. 52. Amplituda sygnału EPR $d\chi''/dB$ w funkcji pola magnetycznego B w temperaturze 78 K dla $\text{AgY}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}(\text{WO}_4)_2$ (górne widmo) i symulacja tego sygnału (dolne widmo) [59].

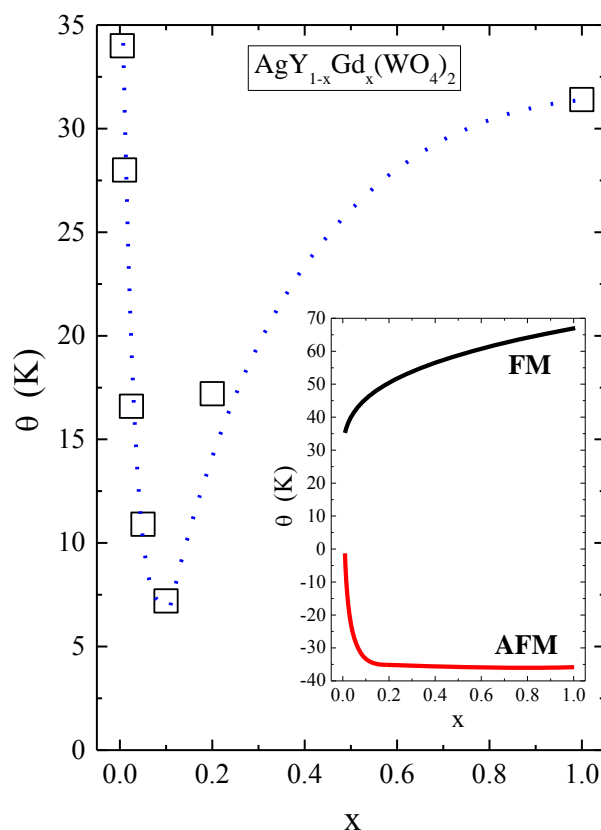
Wyniki symulacji komputerowej dla roztworu $\text{AgY}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}(\text{WO}_4)_2$, wykonane przy pomocy programu EPR-NMR [73] przedstawione są na rys. 52. Obliczone wartości parametrów wynoszą: 2,15, 2,02, 96 mT, 2,0 mT, -0,07 mT, -0,03 mT i -0,06 mT odpowiednio dla g_x i g_y , g_z , D , E , B_4^0 , B_4^2 i B_4^4 . Inne parametry B_q^k są do zaniedbania. Jak widać z rys. 52 symulowane widmo dalekie jest od doskonałości, ale całkiem dobrze oddaje dominującą rolę osiowej symetrii w położeniach zajmowanych przez jony Gd^{3+} z niewielką dystorsją rombowa.



Rys. 53. Podatność EPR $1/I$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$. Czerwona linia ciągła pokazuje zachowanie Curie-Weissa [59].

Wraz ze wzrostem temperatury natężenie sygnału rezonansowego zmniejsza się dla wszystkich badanych próbek, spełniając prawo Curie-Weissa $I(T) = C/(T-\theta)$, gdzie C jest stałą Curie, a θ jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa określającą charakter oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami magnetycznymi, podobnie jak w magnetyzmie. Dla przykładu na rys. 53

pokazano zależność podatności EPR (odwrotność natężenia $1/I$) w funkcji temperatury dla $\text{AgY}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$. Czarna linia ciągła otrzymana z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów reprezentuje prawo Curie-Weissa. Dodatnia wartość $\theta = 7,2$ K wskazuje na ferromagnetyczne oddziaływanie krótkiego zasięgu w badanym układzie zawierającym jony gadolinu. Wartość ta jest bliska wartości uzyskanej z pomiarów podatności magnetycznej ($\theta = 4$ K, patrz tabela 5).



Rys. 54. Zależność paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa θ (wyznaczonej z EPR) w funkcji zawartości gadolinu x (kwadraty) oraz jej dopasowanie (linia kropkowana) dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$ i $1,0$). Na wewnętrznym rysunku pokazano możliwy rozkład (linii kropkowanej z rysunku) na dwa oddziaływania AFM i FM [59].

W badaniach EPR ze wzrostem zawartości gadolinu siła oddziaływań FM, reprezentowana przez paramagnetyczną temperaturę Curie-Weissa zmienia się znacząco osiągając minimum dla $x = 0,1$. To niezwykle zachowanie można wytłumaczyć, zakładając złożony charakter badanego układu magnetycznego,

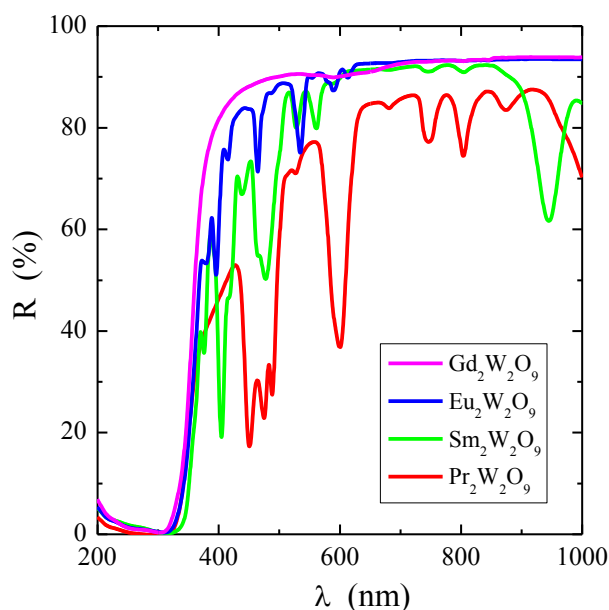
gdzie ma miejsce konkurencja oddziaływań AFM i FM. Ta sytuacja jest dobrze widoczna na rys. 54 i w jego wewnętrznym rysunku, gdzie linie ciągłe reprezentują wzrastającą siłę oddziaływań zarówno FM, jak i AFM ze wzrostem x . Ponieważ oddziaływanie FM dominuje, dlatego paramagnetyczna temperatura Curie-Weissa osiąga minimum dla $x = 0,1$ (linia kropkowana na rys. 54). Konkurencja oddziaływań może być wynikiem złożoności struktury badanych faz, w której dwuwymiarowe ferromagnetyczne płaszczyzny mogą sprzęgać się antyferromagnetycznie, tworząc skomplikowane trójwymiarowe struktury magnetyczne [74].

Podsumowując badania magnetyczne i rezonansu paramagnetycznego roztworu stałego $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$ i $1,0$) należy stwierdzić, że wartość stałej Curie-Weissa C (tabela 5) zmieniała się niemonotonicznie ze wzrostem zawartości gadolinu w wyniku konkurencji oddziaływań FM i AFM w objętości próbki. Wszystkie próbki badanego roztworu były paramagnetykami wykazującymi słabe krotkozasięgowe oddziaływania magnetyczne bez frustracji spinowej w temperaturach helowych. Z kolei duże wartości parametru D w równaniu (7) hamiltonianu spinowego EPR pokazały względnie silne pole krystaliczne o symetrii osiowej położen zajmowanych przez jony Gd^{3+} . Natomiast małe wartości parametru E z równania (7) sugerowały słabą rombowa dystorsję tychże położen. Dla próbek o wyższej koncentracji gadolinu zaobserwowano poszerzenie linii EPR i załamanie się subtelnej struktury blisko siebie położonych linii w jedną szeroką linię. Z tego też względu badania magnetyczne i EPR uzupełniają się, ponieważ te pierwsze obejmują całą objętość próbki, a te drugie lokalne środowisko.

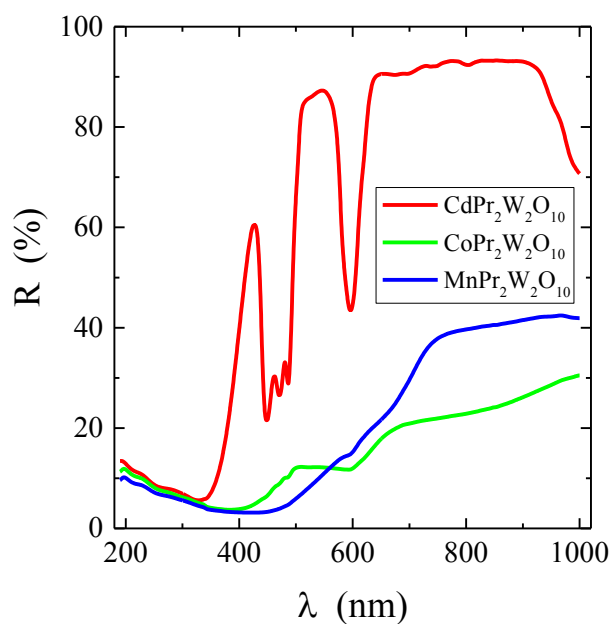
5.2. Wyznaczenie przerwy energetycznej

Wyniki pomiarów UV-Vis-NIR wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) i $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}$ i Mn) oraz wybranych próbek roztworu stałego

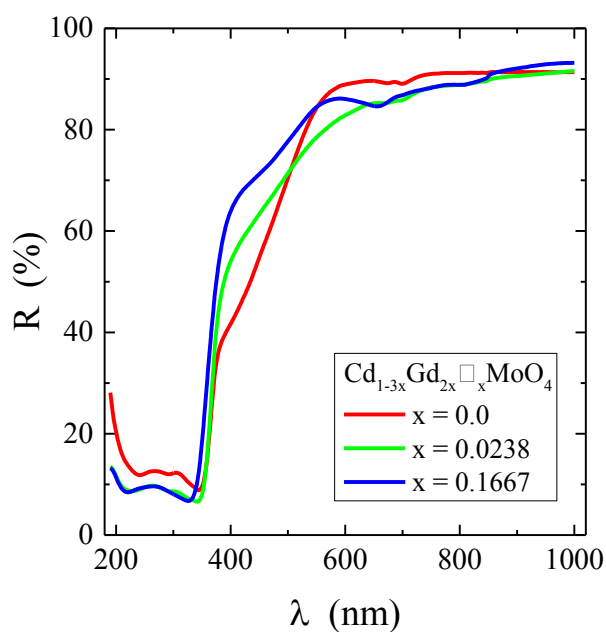
$\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,0, 0,0238$ i $0,1667$) przedstawione są na rys. 55-64. Widma dyfuzyjne odbiciowe zamieszczone są na rys. 55-57. Transformacja tych widm otrzymana metodą Kubelki-Munka (równanie 6, rys. 58-64) pozwoliła na wyznaczenie wartości przerwy energetycznej, która wynosi odpowiednio 3,67, 3,53, 3,67 i 3,73 eV dla $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56], 3,38, 2,70 i 2,42 eV dla $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) [75] oraz 3,42, 3,46 i 3,56 eV dla $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,0, 0,0238, 0,1667$) [75]. Wartość przerwy energetycznej dla wszystkich wyżej wymienionych wolframianów i molibdenianów jest większa niż 2,4 eV. Takie wartości są typowe dla izolatorów, w których elektrony nie mogą być aktywowane jedynie przy pomocy energii termicznej kT . Można tutaj zauważyć pewną prawidłowość dotyczącą głównie izostrukturnalnych wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) pokazującą, że wartość E_g maleje w miarę jak maleje liczba elektronów poziomu 3*d* lub 4*d*, tj. w kolejności Cd, Co i Mn. W przypadku próbek roztworu $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,0, 0,0238, 0,1667$) E_g rośnie ze wzrostem stężenia jonów Gd, tj. wraz ze wzrostem wartości parametru x . Badania UV-Vis-NIR pozostałych związków i faz nie pokazanych w tej pracy miały wartości $E_g > 3$ eV.



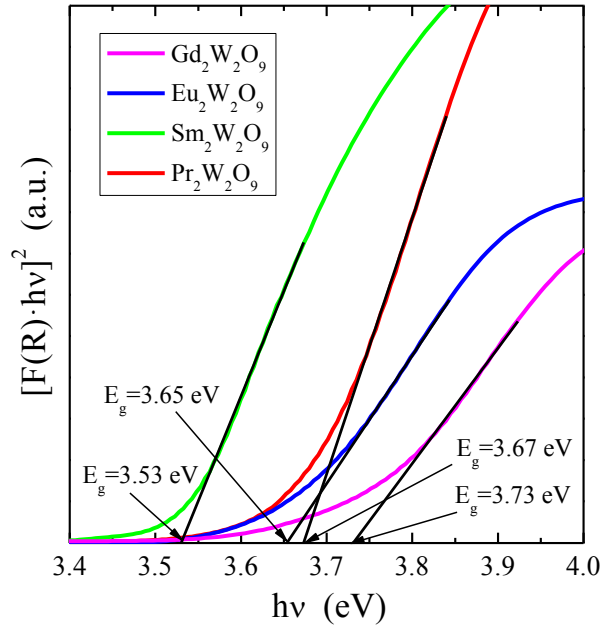
Rys. 55. Współczynnik odbicia promieniowania UV-Vis-NIR od powierzchni próbki R w funkcji długości fali λ dla $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56].



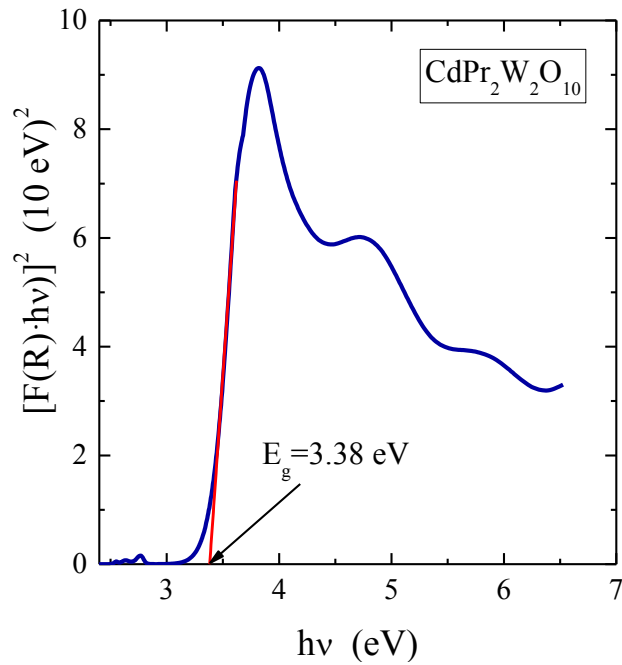
Rys. 56. Współczynnik odbicia promieniowania UV-Vis-NIR od powierzchni próbki R w funkcji długości fali λ dla $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Cd}, \text{Co}$ i Mn) [75].



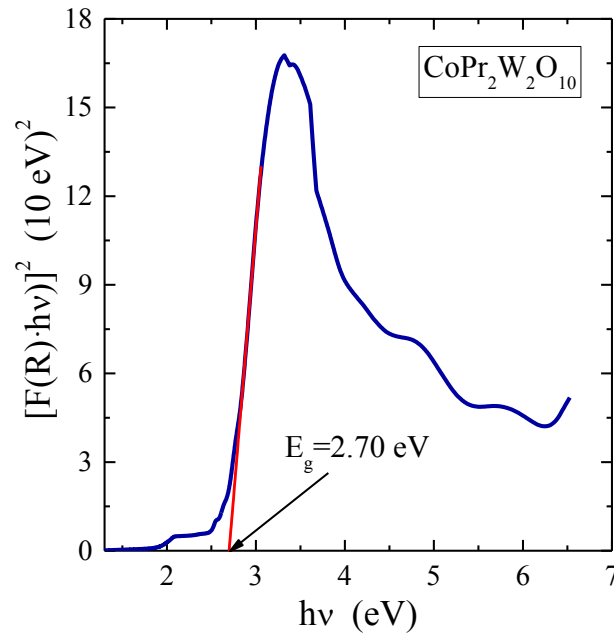
Rys. 57. Współczynnik odbicia promieniowania UV-Vis-NIR od powierzchni próbki R w funkcji długości fali λ dla $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$, gdzie $x = 0,0, 0,0238$ i $0,1667$ [75].



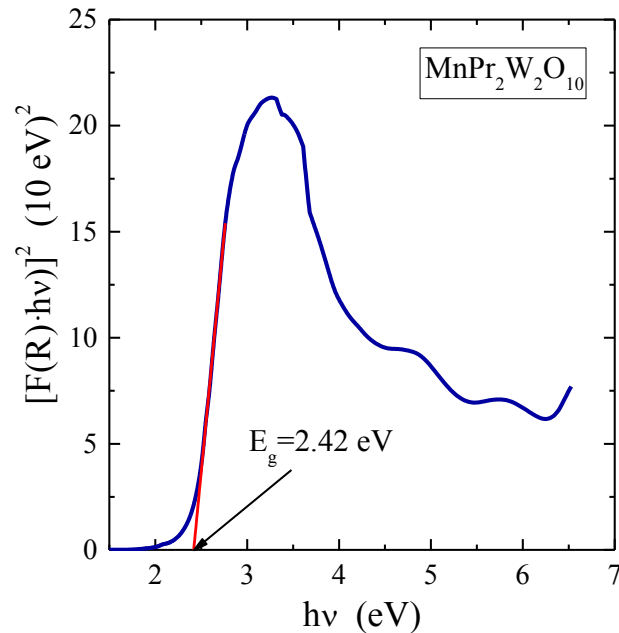
Rys. 58. Zależność $[F(R) \cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd). Przecięcie czarnej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [56].



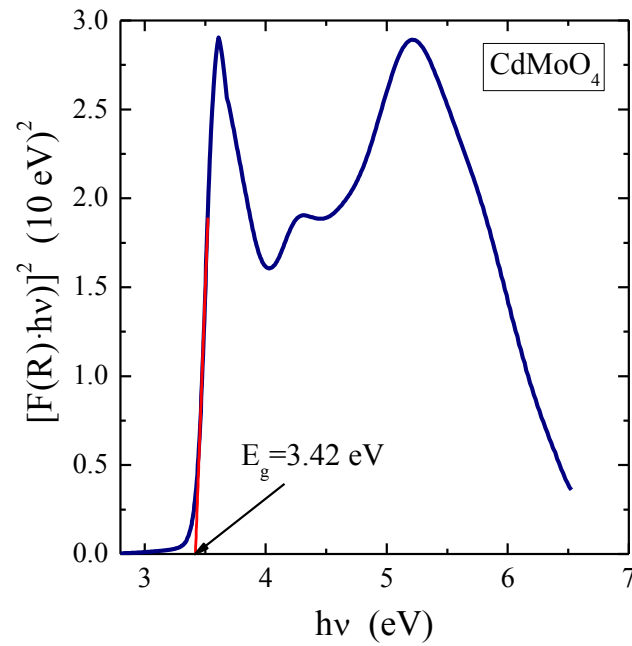
Rys. 59. Zależność $[F(R) \cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].



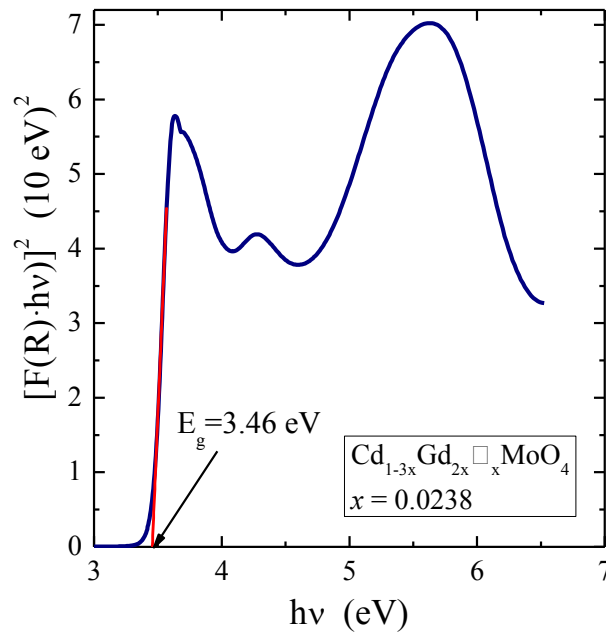
Rys. 60. Zależność $[F(R) \cdot hv]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot hv]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].



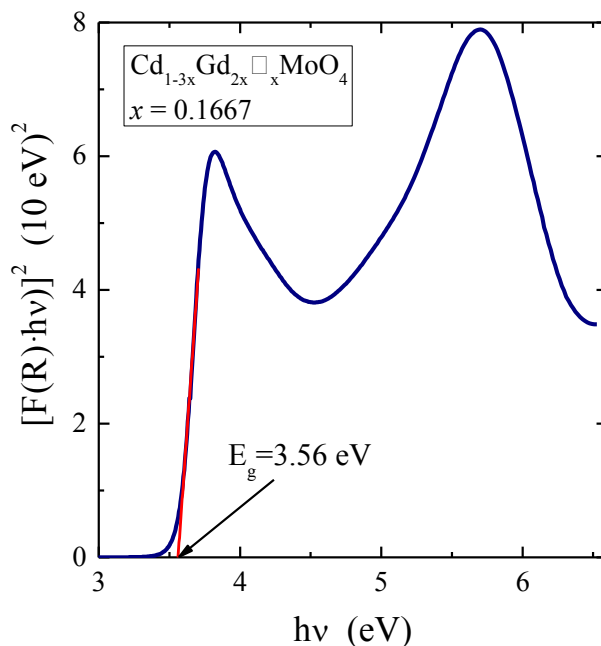
Rys. 61. Zależność $[F(R) \cdot hv]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot hv]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].



Rys. 62. Zależność $[F(R) \cdot hv]^2$ w funkcji $h\nu$ dla CdMoO_4 ($x = 0,0$). Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot hv]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].



Rys. 63. Zależność $[F(R) \cdot hv]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,0238$). Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot hv]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].



Rys. 64. Zależność $[F(R) \cdot hv]^2$ w funkcji hv dla $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,1667$). Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot hv]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].

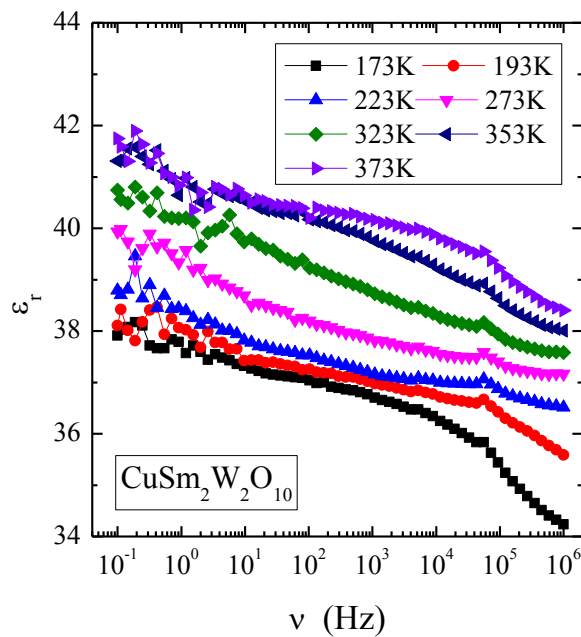
5.3. Badania elektryczne

Badania elektryczne obejmują pomiary przenikalności elektrycznej i tangensa stratności w $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ i $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) oraz przewodnictwa elektrycznego, termosiły (współczynnika Seebecka), charakterystyk prądowo-napięciowych i konduktancji w wolframianach $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$), $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Ho}$), $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) i $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) oraz molibdenianach $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$).

5.3.1. Związki $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$

Badania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej pokazały, że zarówno przenikalność elektryczna ϵ_r , jak i tangens stratności $\text{tg}\delta$ silnie zależą

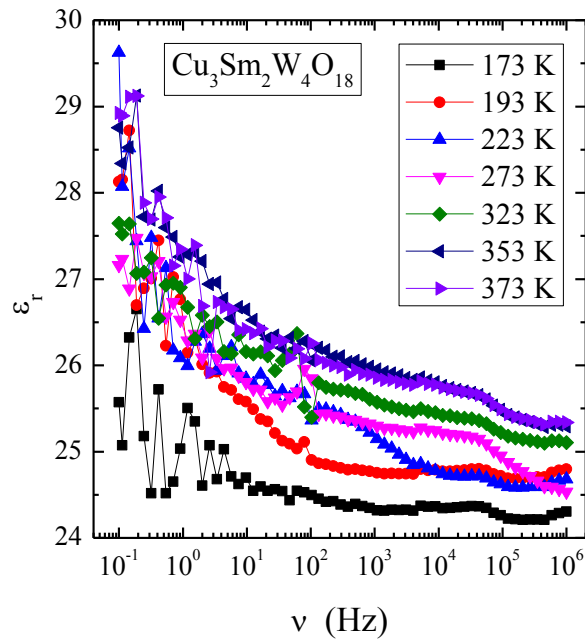
temperatury oraz częstotliwości [51]. Maksymalne względne wartości przenikalności elektrycznej $\varepsilon_r = 42$ dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (rys. 65), $\varepsilon_r = 30$ dla $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ (rys. 66) i $\varepsilon_r = 63000$ dla $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (rys. 67) zarejestrowane w temperaturze 373 K i dla częstotliwości 0,1 Hz sugerują, że tylko te jony, które mają dużą liczbę niesparowanych elektronów na nieekranowanych podpowłokach są odpowiedzialne za olbrzymi efekt dielektryczny. Jednakże większemu efektowi dielektrycznemu badanych wolframianów towarzyszy większa stratność energetyczna wyrażona większą wartością $\text{tg}\delta$ (rys. 68-70) [51]. Taka sytuacja nie była obserwowana dla wolframianów $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [30], $\text{CdGd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [31], które zawierały jon Cd^{2+} o całkowicie obsadzonym orbitalu 4d.



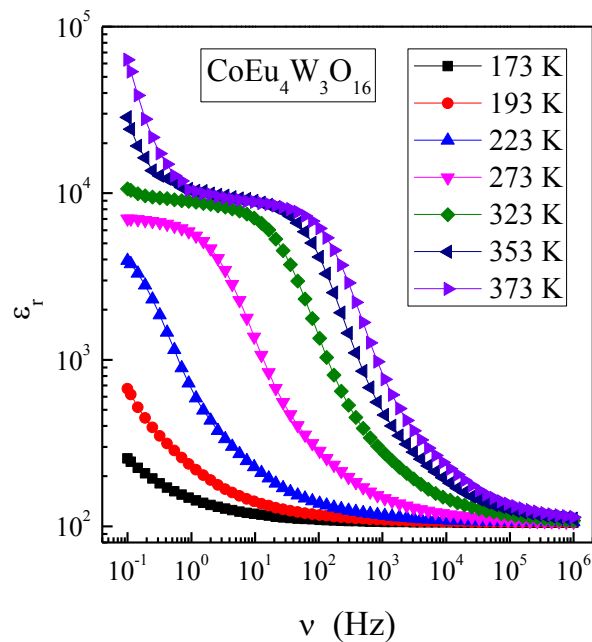
Rys. 65. Względna przenikalność elektryczna ε_r w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [51].

Wyniki przedstawione na rys. 65-67 są charakterystyczne dla jonowej relaksacji, która obejmuje przewodnictwo jonowe w kryształach i na granicy faz, a także relaksację przestrzenną ładunku. Przewodnictwo jonowe dominuje przy niskich częstotliwościach i powoduje jedynie straty w układzie. Relaksacja międzyfazowa występuje, gdy nośniki ładunku są pułapkowane w

przestrzeniach międzyfazowych w układach niejednorodnych. W takim przypadku separacja ładunku ma miejsce w związku z blokowaniem nośników ładunku w dielektrycznych warstwach brzegowych lub na zewnętrznych elektrodach. W konsekwencji tworzenie warstwy podwójnej ma miejsce, gdy każda z warstw ma charakterystyczną przenikalność i przewodnictwo. Ponieważ

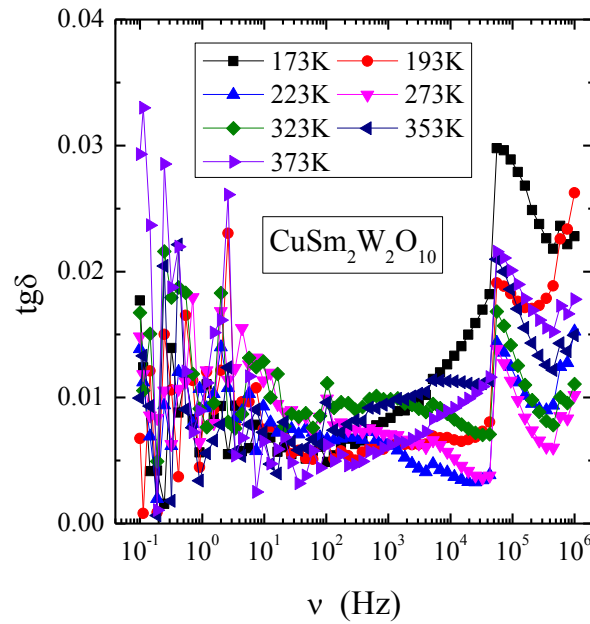


Rys. 66. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ [51].

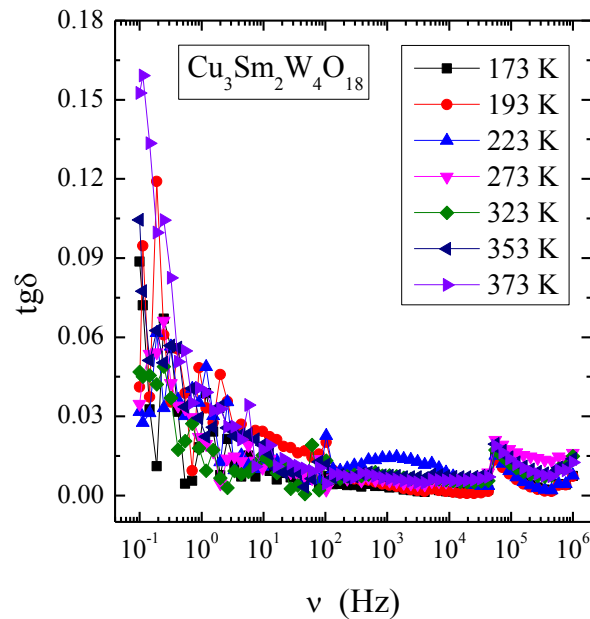


Rys. 67. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{CoEu}_2\text{W}_3\text{O}_{16}$ [51].

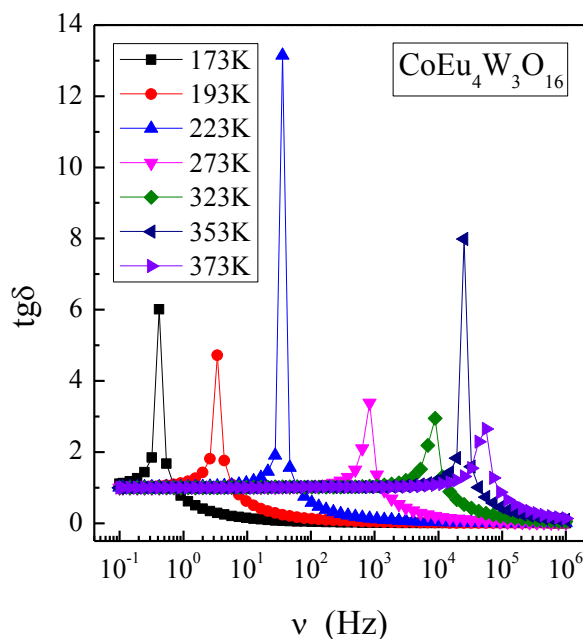
odległość między ładunkami może być duża, wtedy przyczynek do dielektrycznej stratności może być też duży. To zjawisko jest znane jako polaryzacja Maxwella-Wagnera-Sillarsa [76]. Wzrost stratności obserwowany przy niskich częstotliwościach jest dodatkowo powodowany stratami Joule-Lenza.



Rys. 68. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [51].



Rys. 69. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ [51].

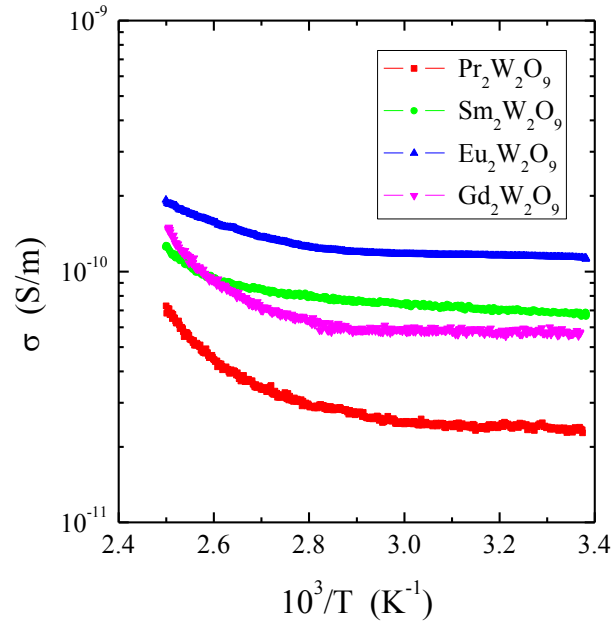


Rys. 70. Tangens stratności $tg\delta$ w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $CoEu_4W_3O_{16}$ [51].

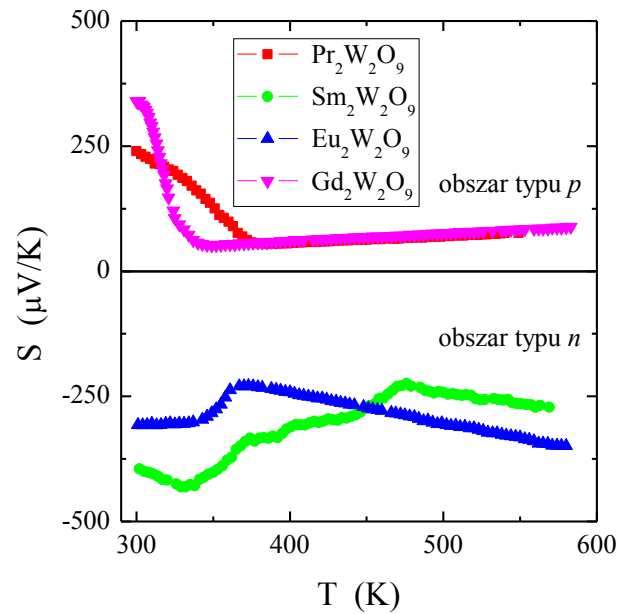
5.3.2. Związki $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$)

Temperaturowe pomiary przewodnictwa elektrycznego i termosyły przedstawione na rys. 71 i 72 pokazały słabe przewodnictwo elektryczne, prawie nieaktywowane termicznie, typu n dla $Sm_2W_2O_9$ i $Eu_2W_2O_9$ oraz typu p dla $Pr_2W_2O_9$ i $Gd_2W_2O_9$ [56]. Z kolei charakterystyki prądowo-napięciowe I - V wolframianów $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$) zarejestrowane w 300 i 400 K (rys. 73 i 74) ujawniły symetryczny i liniowy ich przebieg oraz emisję elektronów nieznacznie wyższą w wyższej temperaturze [56]. Badania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (rys. 75-80) pokazały, że zarówno przenikalność elektryczna ϵ_r , jak i tangens stratności $tg\delta$ słabo zależą od temperatury w przedziale 76-400 K, jak i częstotliwości w przedziale $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz [56]. ϵ_r rośnie od wartości 8 poprzez 11 i 18 aż do wartości 33 odpowiednio w kolejności podstawianego pierwiastka ziemi rzadkiej Gd, Eu, Pr i Sm, gdy tymczasem tangens stratności jest bliski zeru i wynosi $tg\delta < 0,005$ (rys. 80).

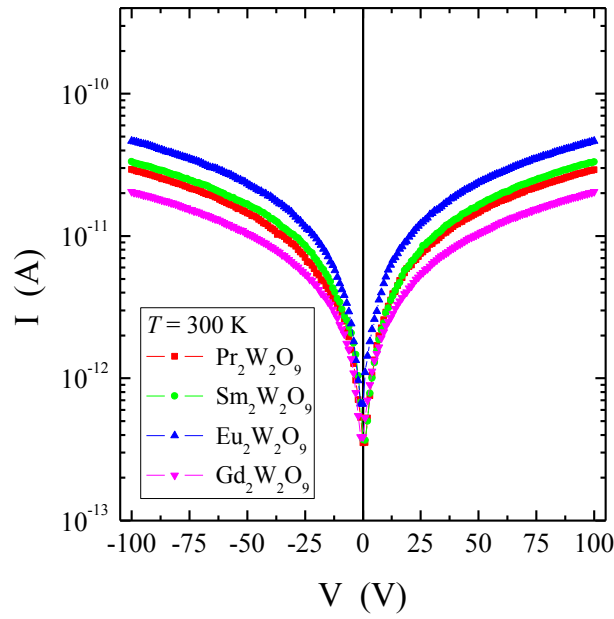
Wyżej opisane własności są typowe dla dielektryków mogących mieć zastosowanie do produkcji kondensatorów nie wykazujących strat.



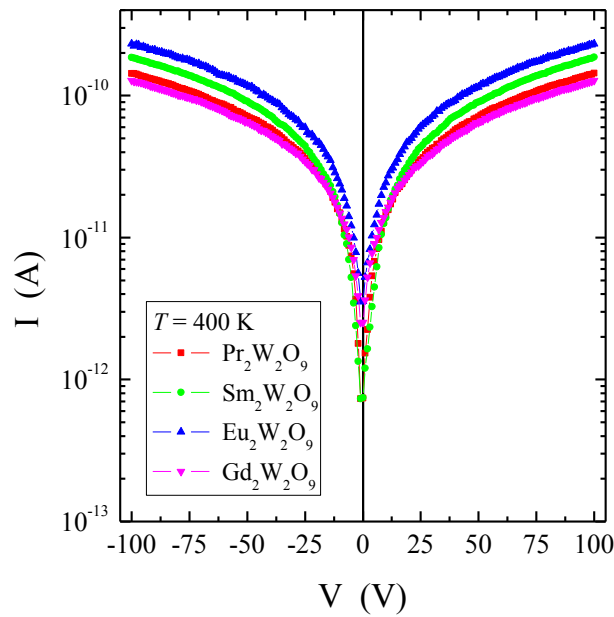
Rys. 71. Zależność przewodnictwa elektrycznego ($\ln\sigma$) w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd) [56].



Rys. 72. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd) [56].



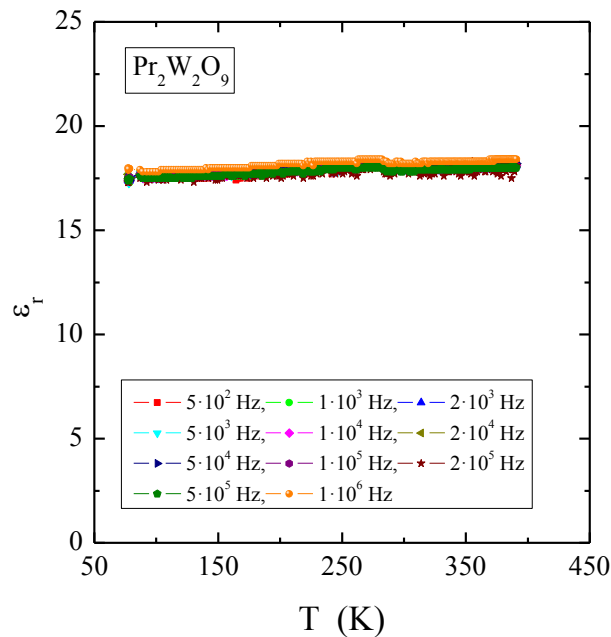
Rys. 73. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zmierzone w temperaturze 300 K dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56].



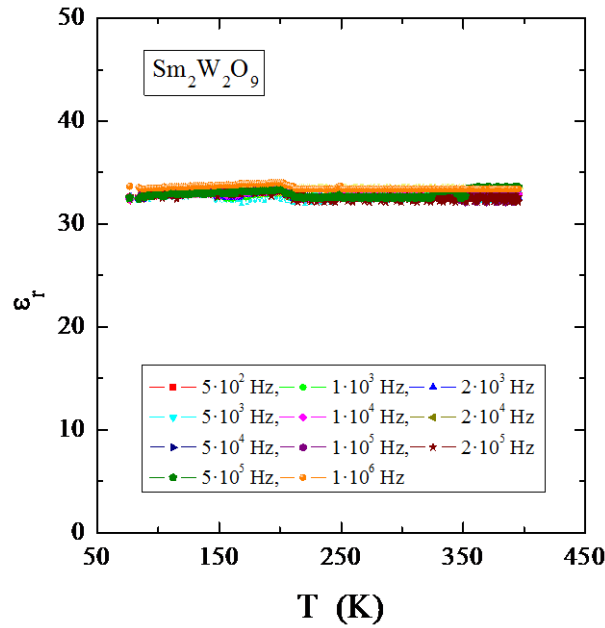
Rys. 74. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zmierzone w temperaturze 400 K dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56].

Małe wartości zarówno przewodnictwa elektrycznego $\sigma(T)$ (rys. 71), jak i stałej dielektrycznej $\epsilon_r(T)$ (rys. 75-79) oraz bliski zero tangens stratności $\tan\delta$ (rys. 80) badanych wolframianów mogą wskazywać na orientacyjną polaryzację

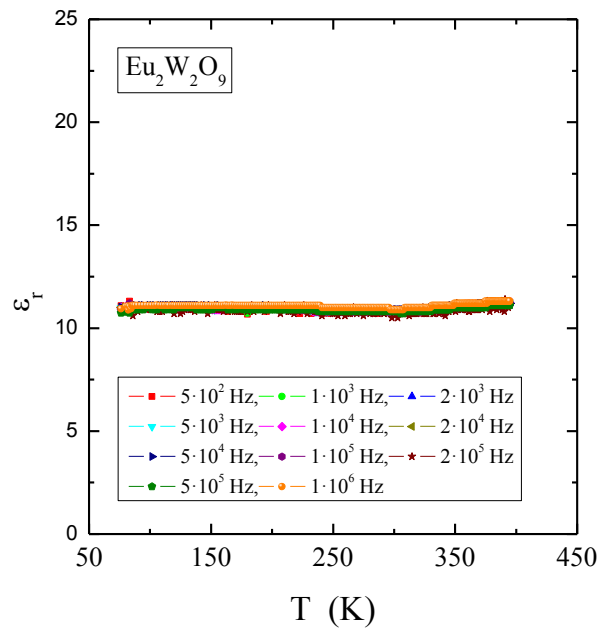
dipolową. Innym powodem jest to, że badane materiały ceramiczne mogą tworzyć układ zawierający międzyfazowe, półprzewodzące obszary "zanurzone" w prawie nieprzewodzącym litym materiale, który może być dobrze opisany przy pomocy dwusieczowego modelu kondensatora zwanego modelem Maxwella-Wagnera [77]. Wówczas polaryzacja międzyfazowa prowadzi do akumulacji wydrukowanego ładunku lub blokowania powierzchni rozdziału różnych materiałów pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego [78]. Większość naładowanych pułapek pozostaje w granicach ziaren pochodzących z warstw zubożonych, sięgających aż do sąsiednich ziaren. Podobne zachowanie zostało zaobserwowane w niektórych warystorach, np. ZnO [79], a także w ceramikach, jak np. $\text{Nb}_2\text{VSbO}_{10}$ [80]. Ponieważ próbki badanych wolframianów otrzymano w postaci proszkowej, powstała konieczność wyznaczenia ich gęstości właściwej (d_{exp}) i porównania jej z gęstością teoretyczną (d_{cal}), która była nieznacznie większa od gęstości doświadczalnej. Wyznaczony poziom porowatości rzędu $p_l \sim 1\%$ (Tabela 2) nie powinien więc mieć istotnego wpływu na wyżej opisane efekty.



Rys. 75. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji temperatury T dla wolframianu $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w zakresie częstotliwości $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz.



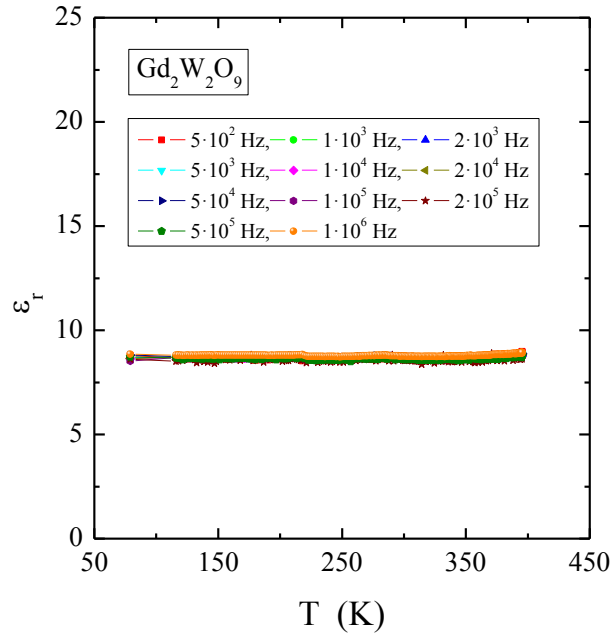
Rys. 76. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji temperatury T dla wolframianu $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w zakresie częstotliwości $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz.



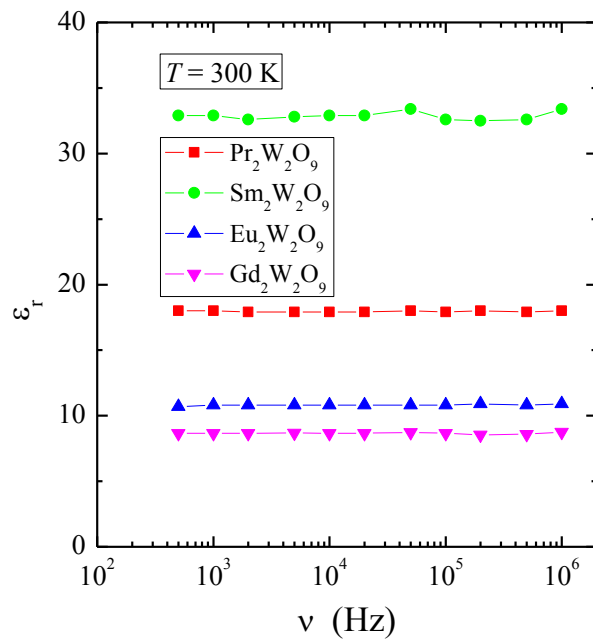
Rys. 77. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji temperatury T dla wolframianu $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w zakresie częstotliwości $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz.

W dielektrykach traktowanych jako układ obojętnych atomów, w których nie ma wolnych elektronów, po jonizacji atomu elektron porusza się swobodnie w otaczającym go środowisku zawierającym atomy, które ulegają polaryzacji w

polu elektrycznym jonu dodatniego. W związku z tym energia jonizacji ulega zmniejszeniu, ponieważ pole to jest osłonięte przez polaryzację sąsiednich atomów [81].

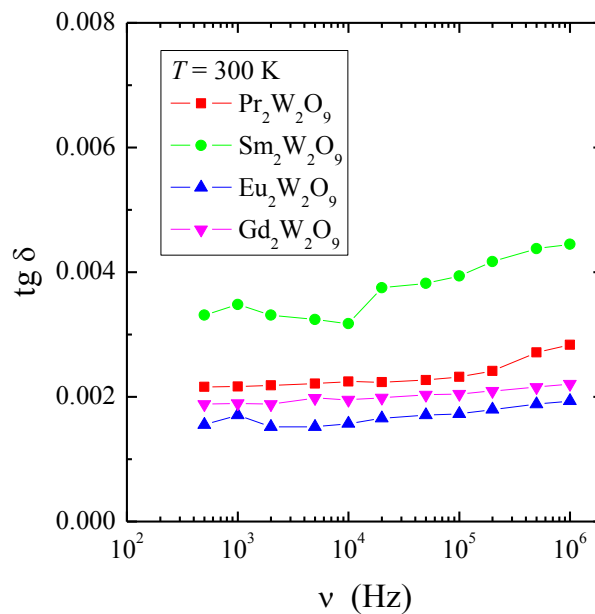


Rys. 78. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji temperatury T dla wolframianu $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w zakresie częstotliwości $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz.



Rys. 79. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji częstotliwości ν dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd) w temperaturze 300 K [56].

W przypadku jonów lantanowców elektrony z podpowłoki $4f$ są dość skutecznie ekranowane podpowłoką $6s$ [82]. Stąd też w izostrukturalnych wolframianach, jak np. $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [51] i $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [34] ε_r ma małą wartość odpowiednio rzędu 42 i 29. Zatem w przypadku badanych wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) polaryzacja nie jest czuła na zmianę temperatury i częstotliwości, stąd mechanizm generujący nośniki ładunków wymuszonych polem elektrycznym jest do zaniedbania.

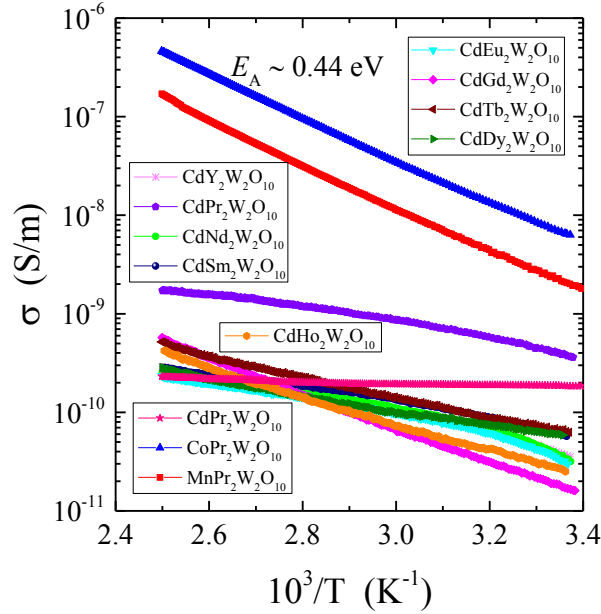


Rys. 80. Zależność tangensa stratności $\text{tg} \delta$ w funkcji częstotliwości ν dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) w temperaturze 300 K [56].

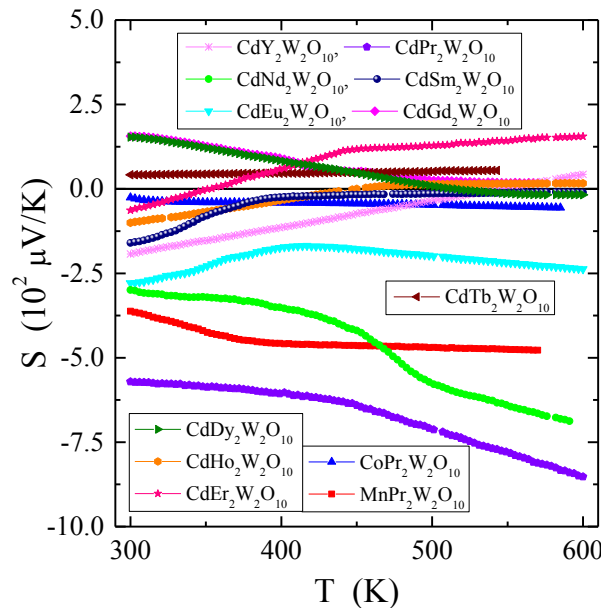
5.3.3. Związki $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Ho}$)

Temperaturowe pomiary przewodnictwa elektrycznego i termosiły wolframianów $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Ho}$) przedstawione na rys. 81 i 82 ujawniły małe przewodnictwo elektryczne głównie typu n , prawie nieaktywowane termicznie, za wyjątkiem wolframianów $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, dla których zaobserwowano termicznie aktywowane przewodnictwo elektryczne typu Arrheniusa z energią aktywacji E_A

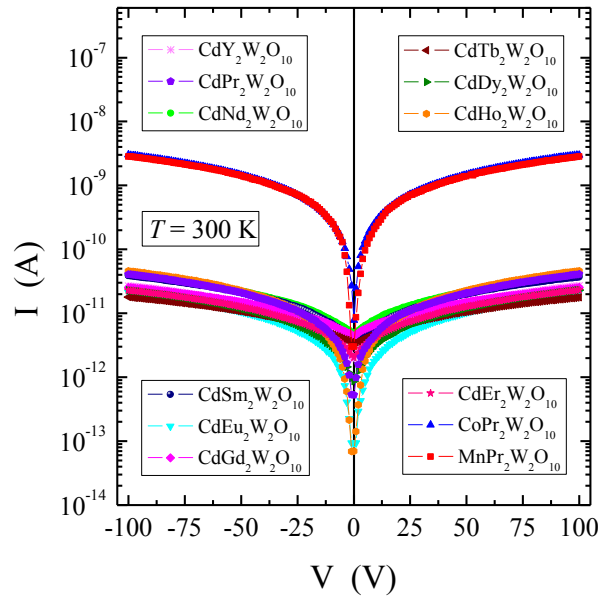
$= 0,44$ eV. Powyższe wyniki są w dobrej zgodności z wcześniejszymi badaniami oporności elektrycznej właściwej [30,31]. Dominujący typ przewodnictwa elektronowego może być wynikiem większej koncentracji tlenowych luk sieciowych pełniących rolę podwójnych donorów.



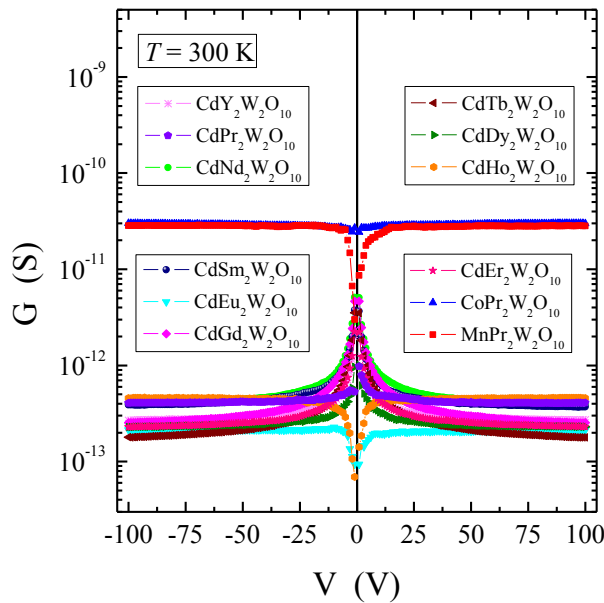
Rys. 81. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].



Rys. 82. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].

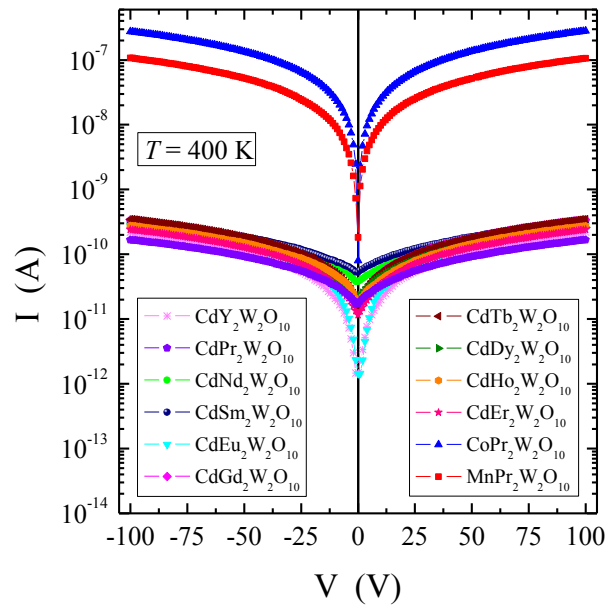


Rys. 83. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zarejestrowane w temperaturze 300 K dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].

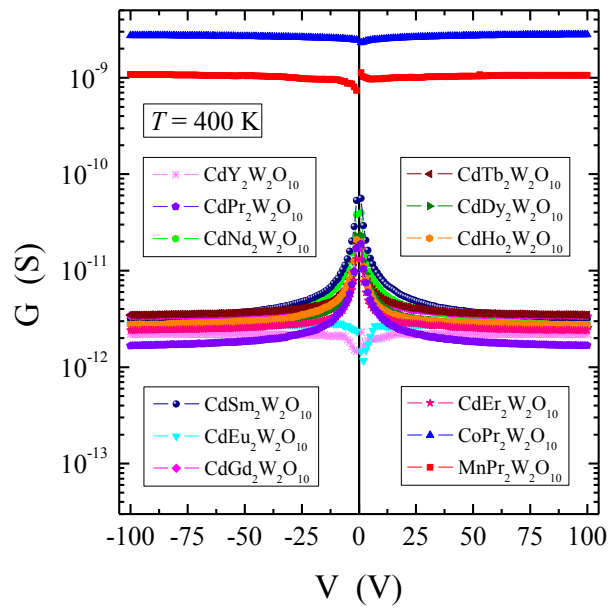


Rys. 84. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 300 K dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].

Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) zarejestrowane w 300 i 400 K (rys. 83-86) ujawniły symetryczny i liniowy ich przebieg oraz prawie stałą wartość



Rys. 85. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zmierzone w temperaturze 400 K dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].

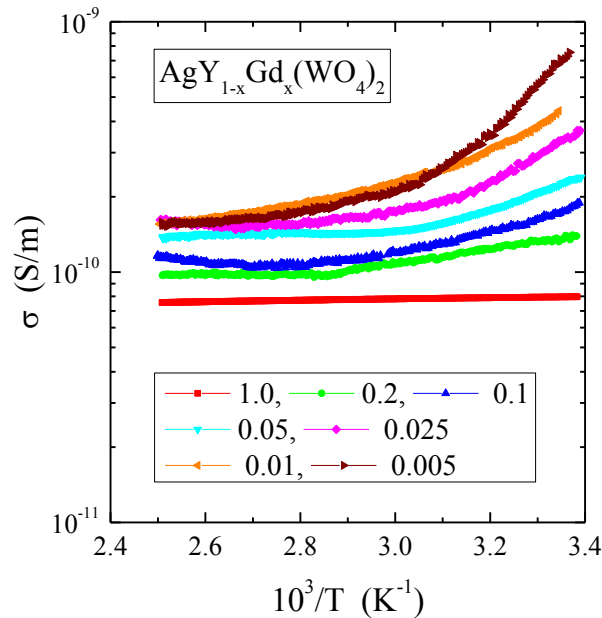


Rys. 86. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 400 K dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].

konduktancji G w funkcji przyłożonego napięcia V w przedziale od -100 V do -20 i od 20 V do 100 V, charakterystyczną dla prawa Ohm'a [75]. Dla

wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Co, Mn$; $RE = Pr$) z niewypełnionymi i nieekranowanymi podpowłokami $3d$ metali przejściowych Co i Mn obserwuje się silny wzrost emisji elektronów i konduktancji o około dwa rzędy wielkości w 300 K i około trzy rzędy wielkości w 400 K w porównaniu do pozostałych wolframianów tej grupy, tj. $CdRE_2W_2O_{10}$ ($RE = Y, Pr, Nd, Sm-Er$), gdzie kadm ma całkowicie zapełnioną podpowłokę $4d$.

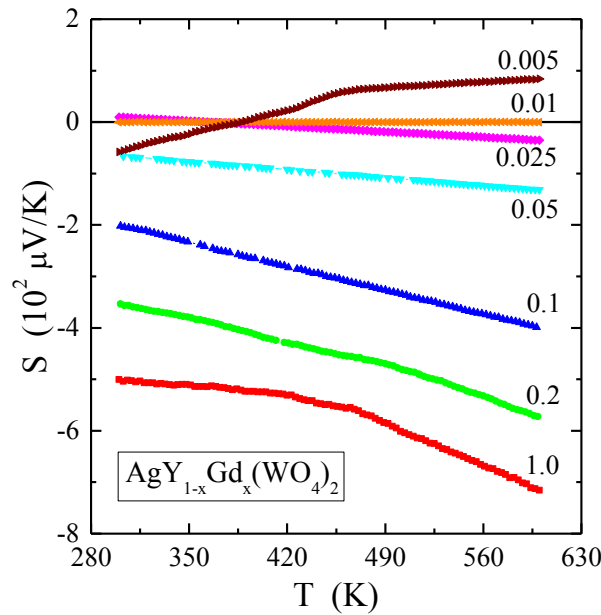
5.3.4. Roztwór $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$)



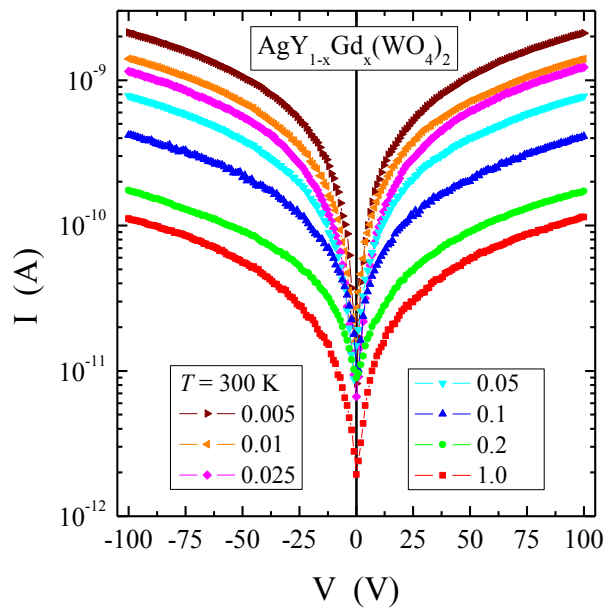
Rys. 87. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

Próbki niskotemperaturowej odmiany polimorficznej roztworu stałego $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$ i 1) posiadają własności nieprzewodzące. Ich małe przewodnictwo elektryczne (rys. 87), głównie typu n powyżej $x = 0,025$ (rys. 88), paradoksalnie maleje ze wzrostem temperatury. Przyczyną takiego zachowania mogą być głębokie poziomy pułapkowania, wspomniane w rozdziale 2.4 oraz duża energia wytworzenia wakansji srebrowej $E_V = 1,1\text{ eV/vac.}$ [49,50], dla której czynnik Boltzmann wynosi $\exp(-E_V/kT) =$

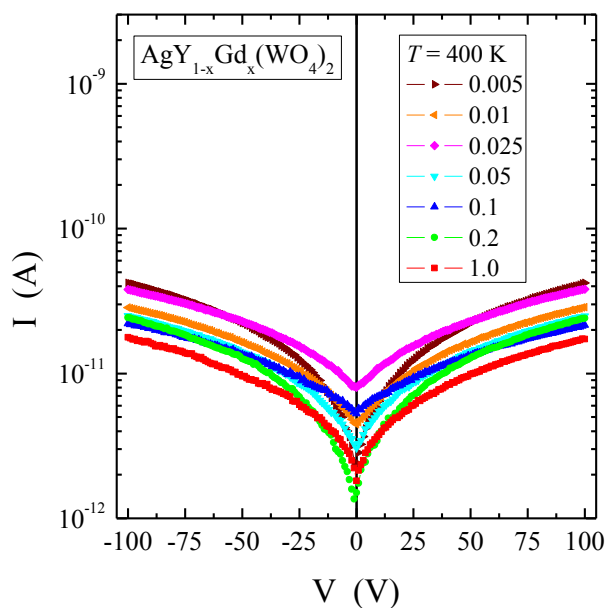
$3,32 \cdot 10^{-19}$ w 300 K, tak aby uzyskać równowagową koncentrację wakansji n . Liczba ta rośnie ze wzrostem temperatury [65]. Dlatego w tym przypadku głębokie poziome pułapkovania leżące w paśmie zabronionym utrudniają transport elektronowy w badanych wolframianach, widoczny również na charakterystykach I - V .



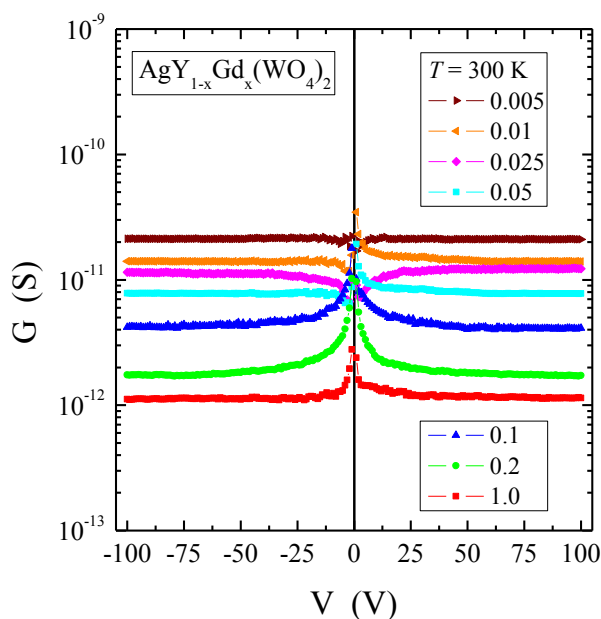
Rys. 88. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].



Rys. 89. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zmierzone w temperaturze 300 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].



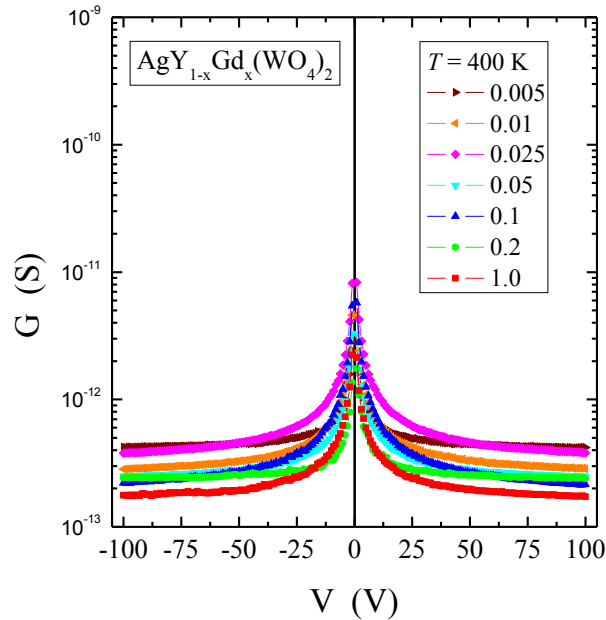
Rys. 90. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zmierzone w temperaturze 400 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].



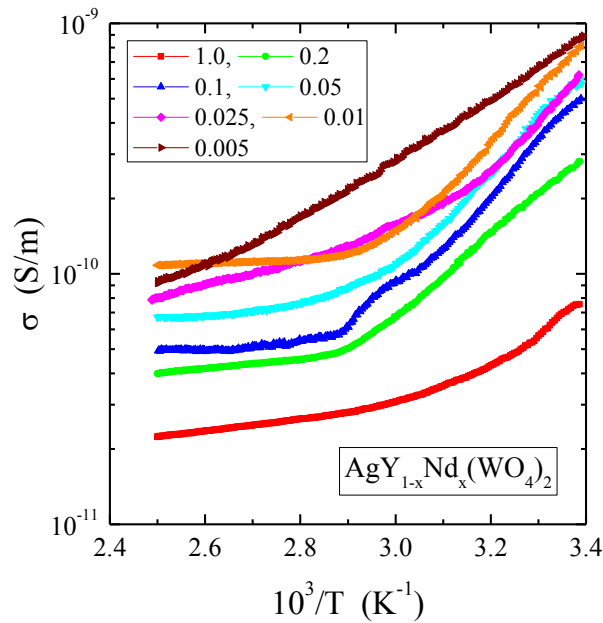
Rys. 91. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 300 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$ i 1) zarejestrowane w 300 i 400 K (rys. 89

i 90) ujawniły symetryczny i liniowy ich przebieg, mniejszą emisję elektronów w wyższej temperaturze, a także prawie stałą konduktancję G w funkcji przyłożonego napięcia V w przedziale od -100 V do -20 i od 20 V do 100 V oraz mniejszą jej wartość w 400 K (rys. 91 i 92) [75].

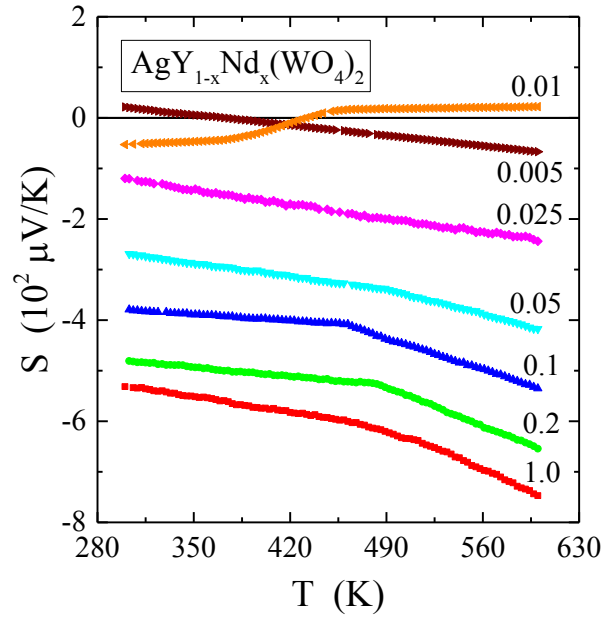


Rys. 92. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 400 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

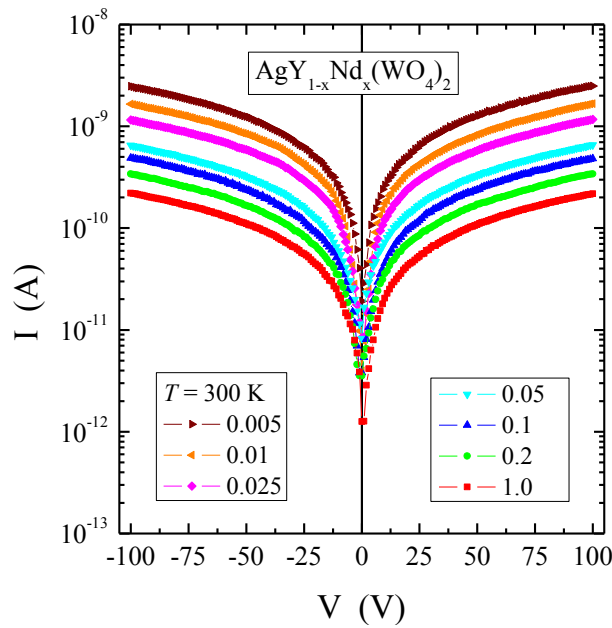


Rys. 93. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

5.3.5. Roztwór $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$)



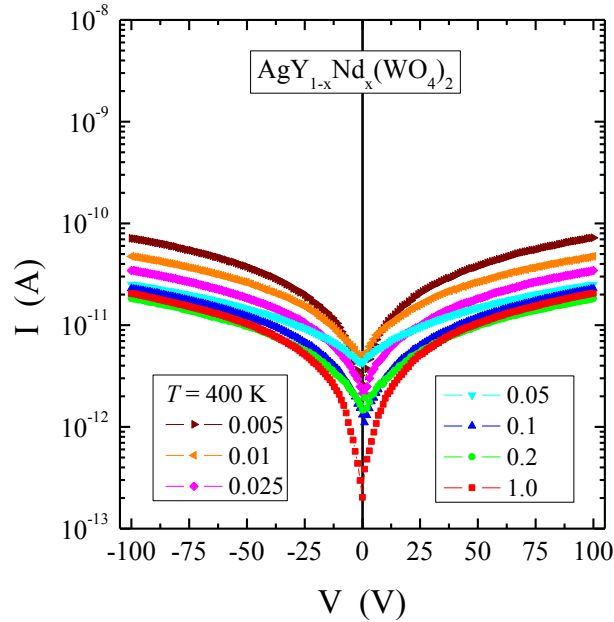
Rys. 94. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].



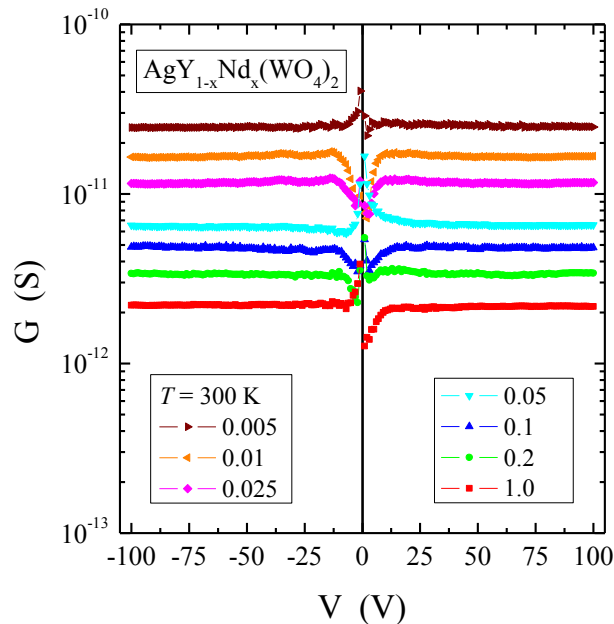
Rys. 95. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zarejestrowane w temperaturze 300 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

Podobne zachowania zjawisk transportu, takich jak $\sigma(T)$, $S(T)$, $I(V)$ i $G(V)$ opisane w rozdziale 5.3.4 stwierdzono w przypadku roztworu $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$

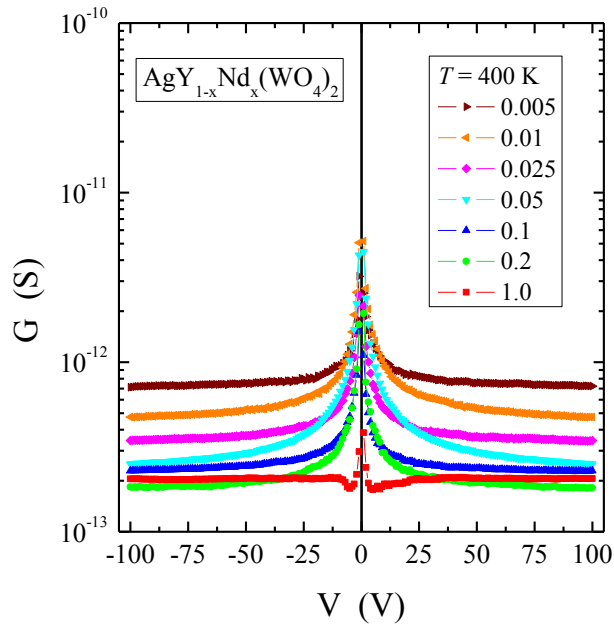
($x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$ i 1) (rys. 93-98) [75]. Świadczy to o tym, że zastąpienie jonu gadolinu jonem neodymu nie miało żadnego wpływu na transport elektronowy, ponieważ oba jony mają ekranowane orbitale $4f$.



Rys. 96. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zarejestrowane w temperaturze 400 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].



Rys. 97. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 300 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

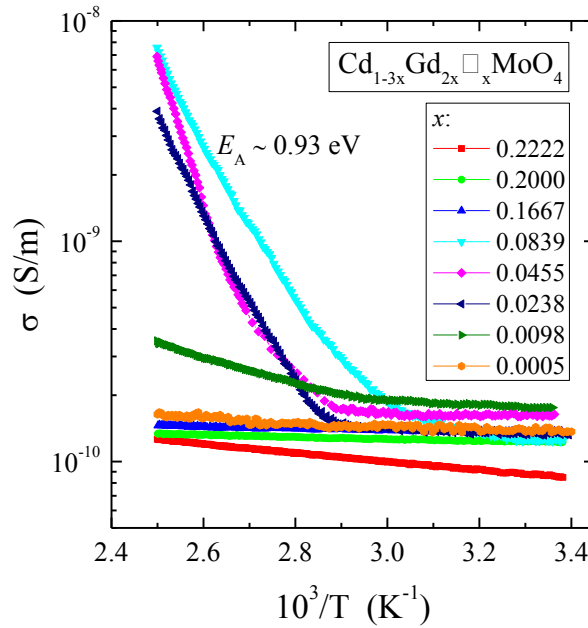


Rys. 98. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 400 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

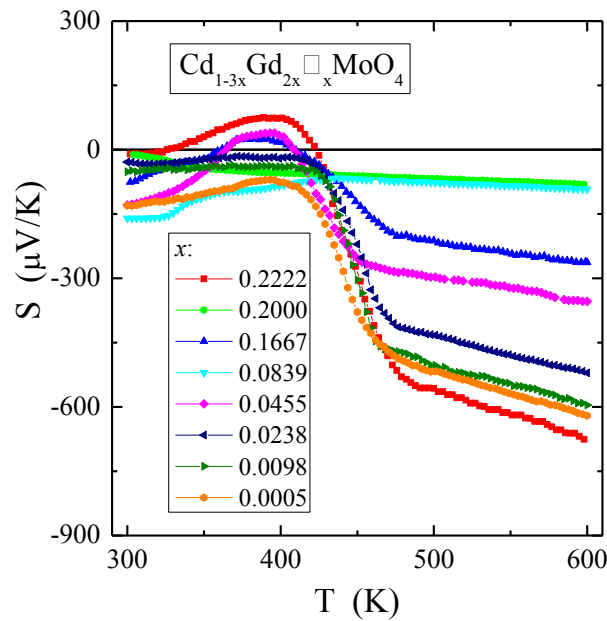
5.3.6. Roztwór $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$)

Temperaturowe pomiary przewodnictwa elektrycznego $\sigma(T)$ i termosiły (S) molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,0005, 0,0098, 0,0238, 0,0455, 0,0839, 0,1667, 0,2$ i $0,2222$), gdzie symbol \square oznacza wakansje w sieci krystalicznej (lub podsieci kationowej lub sieci kationowej) ujawniły silny wzrost przewodnictwa elektrycznego typu Arrheniusa z energią aktywacji $E_A = 0,93$ eV w krytycznym obszarze koncentracji $0,0238 \leq x \leq 0,0839$ (rys. 99) głównie typu n z charakterystycznym maksimum termosiły poniżej 400 K (rys. 100). Poza tym obszarem koncentracji pozostałe próbki badanego roztworu wykazywały własności typowe dla izolatorów. Ten przypadek jest bardziej złożony niż poprzednie, ponieważ jony metalu przejściowego (Cd) mają całkowicie obsadzone orbitale $4d$, jony metalu ziem rzadkich (Gd) mają niewypełnione i silnie ekranowane orbitale $4f$, a przerwa energetyczna rośnie ze wzrostem parametru x . Oznacza to, że w obszarze krytycznego zakresu tego parametru pole elektryczne nie jest w stanie zdeformować studni potencjału i obniżyć

barierę potencjału orbitali $4f$ jonów Gd^{3+} dla obserwowanego doświadczalnie wzrostu $\sigma(T)$.



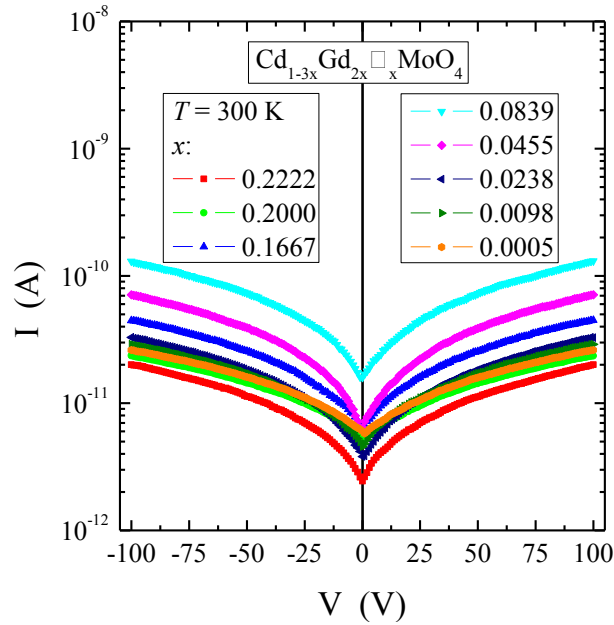
Rys. 99. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla molibdenianów $Cd_{1-3x}Gd_{2x}\square_xMoO_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].



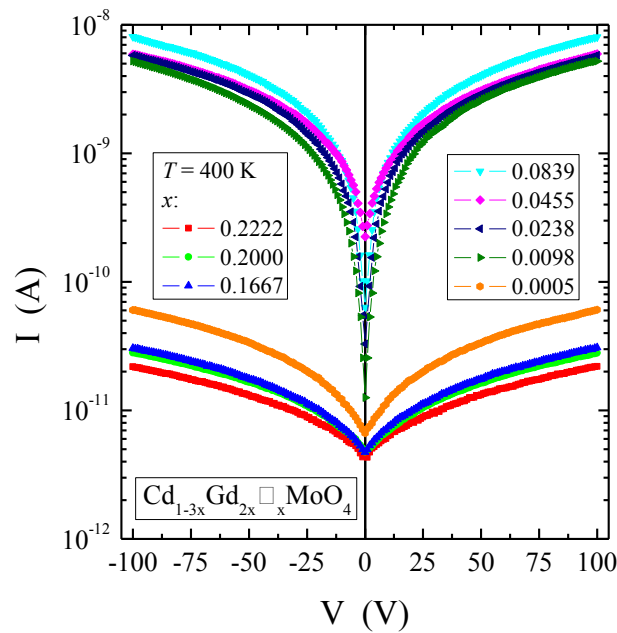
Rys. 100. Zależność termosily S w funkcji temperatury T dla molibdenianów $Cd_{1-3x}Gd_{2x}\square_xMoO_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].

Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V molibdenianów $Cd_{1-3x}Gd_{2x}\square_xMoO_4$ ($x = 0,0005, 0,0098, 0,0238, 0,0455, 0,0839, 0,1667, 0,2$ i

0,2222) zarejestrowane w 300 i 400 K (rys. 101 i 102) ujawniły symetryczny i liniowy ich przebieg, silną emisję elektronów w 400 K i w przedziale koncentracji $0,0238 \leq x \leq 0,0839$, szczególnie dla x_{\max} (rys. 103), a także prawie

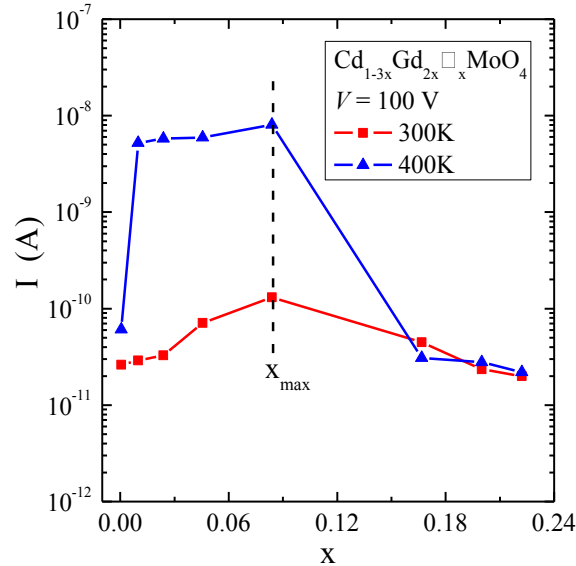


Rys. 101. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zarejestrowane w temperaturze 300 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].

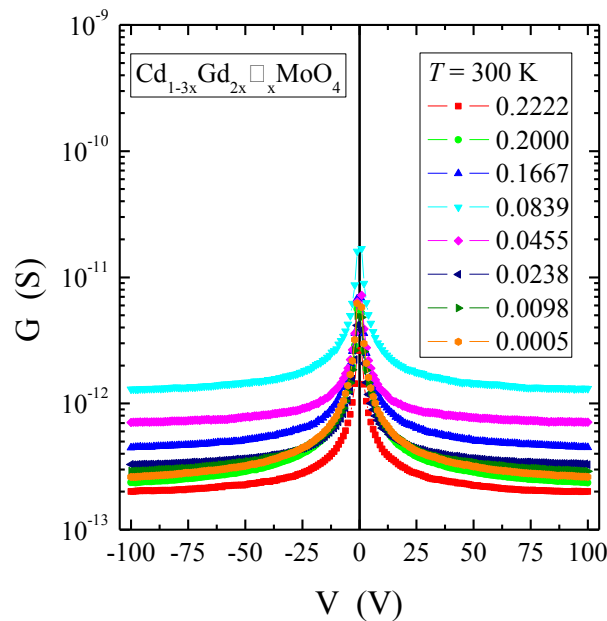


Rys. 102. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zarejestrowane w temperaturze 400 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].

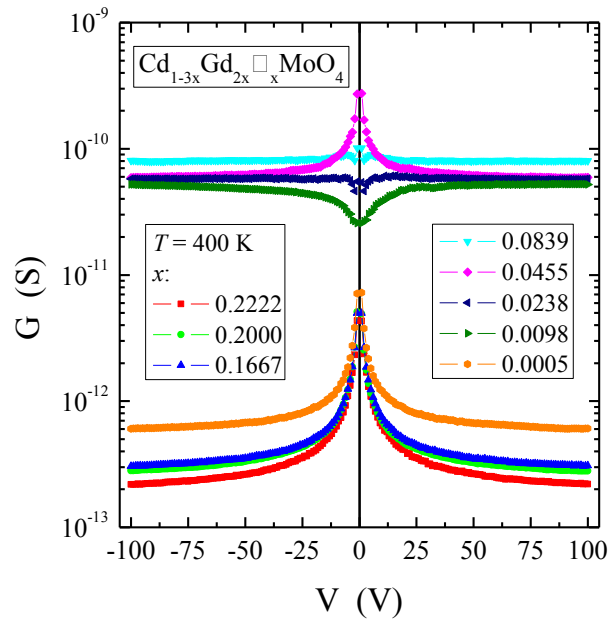
stałą konduktancję G w funkcji przyłożonego napięcia V w przedziale od -100 V do -20 i od 20 V do 100 V, która silnie zależy od krytycznego obszaru koncentracji i temperatury (rys. 104 i 105) [75]. Ten krytyczny obszar koncentracji może korelować z dużą gęstością defektów pełniących rolę rezerwuaru ładunku.



Rys. 103. Zależność natężenia prądu I w funkcji parametru x w 100 V i w temperaturze 300 i 400 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].



Rys. 104. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 300 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].



Rys. 105. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 400 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].

6. Dyskusja

Badania magnetyczne i rezonansu paramagnetycznego wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) oraz badania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej wykonane dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ i $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}$, Sm - Gd) zawierających tylko jon magnetyczny RE^{3+} wykazały, że badane fazy są paramagnetykami oraz dielektrykami o małej względnej przenikalności elektrycznej $\epsilon_r \sim 40$ i kącie stratności bliskim zeru, tj. $\text{tg} \delta < 0,005$, ponieważ elektrony na orbitalach $4f$ jonów RE^{3+} są silnie ekranowane, a elektrony na orbitalach $3d$ (Cu) lub $4d$ (Ag) jonów metali przejściowych są sparowane. Z tego też powodu fazy te wykazują własności nieprzewodzące o oporności właściwej $\rho \sim 5 \cdot 10^8 \Omega\text{m}$, o czym też świadczy wartość przerwy energetycznej wynosząca ponad 3 eV. Badania magnetyczne potwierdziły, że paramagnetyki, których momenty magnetyczne pochodziły wyłącznie od spinu elektronu, posiadają obszar Curie-Weissa, a izotermy magnetyczne przyjmują kształt funkcji Brillouina niezależnie od koncentracji jonu ziemi rzadkiej.

Jednak w przypadku niektórych badanych wolframianów i molibdenianów, takich jak $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Co, Mn$) z niewypełnionymi i nieekranowanymi orbitalami $3d$ metali przejściowych Co i Mn obserwuje się silny wzrost emisji elektronów i konduktancji o około dwa rzędy wielkości w 300 K i około trzy rzędy wielkości w 400 K. Podobne zachowanie wykazano dla roztworu $Cd_{1-3x}Gd_{2x}\square_xMoO_4$ w przedziale koncentracji $0,0238 \leq x \leq 0,0839$ oraz silną emisję elektronów w 400 K zaobserwowaną na charakterystykach prądowo-napięciowych I - V .

Rodzi się zatem pytanie, jaki mechanizm jest odpowiedzialny za przewodnictwo elektryczne silnie aktywowane termicznie i olbrzymią emisję elektronów w przypadku niektórych badanych wolframianów i molibdenianów. Wszystkie badane polikrystały są fazami o charakterze jonowym, o wartości przerwy energetycznej większej niż 2,4 eV. Pewną rolę mogą tutaj odgrywać centra pułapkowania na granicach ziaren, emisja termiczna oraz transport nośników ponad barierę potencjału. Swobodne nośniki mogą także gromadzić się w przestrzeniach międzyfazowych w całej objętości próbki i jest to tzw. polaryzacja Maxwela-Wagnera [83], a także pomiędzy próbką a elektrodami znaną jako model polaryzacji Jonschera [84]. Jednak badania metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej wykonane dla wolframianów $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$) [30] nie potwierdziły modelu Jonschera [84]. Pomiary przewodnictwa elektrycznego $\sigma(T)$ oraz emisji elektronów $I(V)$ wykonane dla wolframianów $AgY_{1-x}(Gd,Nd)_x(WO_4)_2$ i $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$; $RE = Y, Nd, Sm-Er$) oraz molibdenianów $Cd_{1-3x}Gd_{2x}\square_xMoO_4$ pokazały różne zachowanie. Dlatego proponuje się wyjaśnienie zależności $\sigma(T)$ oraz $I(V)$ przy pomocy następujących mechanizmów: wakansowych centrów pułapkowania, emisji ponad barierę potencjału i przewodnictwa małych polaronów.

6.1. Wakansowe centra pułapkowania

Słaba zależność temperaturowa przewodnictwa elektrycznego rzędu 10^{-10} S/m i niska emisja elektronów wskazują na właściwości typowe dla dielektryków. Tego typu własności mogą być wynikiem istnienia w próbce wakansowych centrów pułapkowania. Energia wiązania zależy od rodzaju wiązania. Im silniejsze wiązanie, tym energia wytworzenia luki jest większa. Dla przykładu jony kadmu i srebra odgrywają istotną rolę w zjawiskach transportu elektronowego badanych faz, ponieważ energia potrzebna na wytworzenie luki jest duża i wynosi odpowiednio 0,39 i 1,10 eV/vac. [49,50]. Tego rodzaju luki lub ich brak są odpowiedzialne za wzrost i/lub zmniejszenie emisji nośników obserwowanych szczególnie w przypadku wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) i $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

6.2. Emisja nośników ponad barierę potencjału

Duża emisja elektronów typu Arrheniusa obserwowana w wolframianach $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}; \text{RE} = \text{Pr}$) jest łatwa do wyjaśnienia przy pomocy efektu Poole'a-Frenkla [85-90], ponieważ jony kobaltu i manganu zawierają niecałkowicie zapełnione i nieekranowane orbitale 3d. Z tego powodu związki mogą łatwo ulec polaryzacji pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego [30]. Dlatego doświadczalne wyniki konduktancji G w funkcji przyłożonego napięcia V dobrze korelują z równaniem Frenkla: $G \propto \exp[\beta(E)^{1/2}]$, gdzie β jest stałą. Przeprowadzone symulacje dla wolframianów $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($G = 4.5 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(1.9\sqrt{V})$), $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($G = 8 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(0.65\sqrt{V})$) i $\text{CdEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($G = 6.5 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(0.45\sqrt{V})$) w temperaturze 300 K pokazały, że najlepsze dopasowania otrzymano dla modelu Poole'a-Frenkla w zakresie napięć do 5 V. Dla wolframianu $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ stała β

$= 1,9$ i jest najwyższą wartością w porównaniu do pozostałych wymienionych w powyższych równaniach. Może to sugerować, że pole elektryczne jest w stanie obniżyć barierę potencjału, gdy związek zawiera jony z niecałkowicie zapełnionymi i nieekranowanymi orbitalami typu d [75].

Łatwo zauważyć, że większość badanych wolframianów i molibdenianów (rys. 84, 86, 91, 92, 98, 104 i 105) wykazuje odwrotne zachowanie, niż wynikałoby to z modelu Poole'a-Frenkla. Może to oznaczać, że malejąca emisja elektronów ze wzrostem przyłożonego napięcia jest powodowana głębokimi centrami pułapkowania na granicach ziaren, jak również być wynikiem warunków termodynamicznych syntezy próbek [75].

6.3. Przewodnictwo małych polaronów

Olbrzymia emisja elektronów jest także obserwowana dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ w temperaturze 400 K w krytycznym obszarze wartości parametru x (rys. 103-105). Jednakże roztwór ten zawiera jony gdaolinu, których elektrony na niecałkowicie zapełnionych orbitalach $4f$ są silnie ekranowane. Z kolei jony kadmu mają elektrony sparowane na orbitalach $4d$. Z tego powodu pole elektryczne nie jest w stanie obniżyć bariery potencjału w żadnym z tych jonów. Przykładem może być monokryształ roztworu stałego $\text{Cd}_{0.958}\text{Gd}_{0.028}\square_{0.014}\text{MoO}_4$, pokrewny do badanego roztworu, dla którego obserwowano małą wartość względnej przenikalności elektrycznej ($\epsilon_r \sim 8$), która słabo zależy zarówno od temperatury, jak i częstotliwości [36].

Alternatywną próbą wyjaśnienia olbrzymiej emisji elektronów w temperaturze 400 K w krytycznym obszarze wartości parametru x badanego roztworu może być mechanizm przewodnictwa małych polaronów. Według tego mechanizmu przewodnictwo generowane jest przez elektrony stowarzyszone ze zdefektowaną siecią anionową (tlenową), które pełnią rolę podwójnych donorów co uwidacznia się w maksimum termosyły na rys. 100. W ogólności

oddziaływania fononów i elektronów prowadzą do formowania się spinowych bądź strukturalnych polaronów [91,92], które z kolei mają charakterystyczną temperaturową zależność ruchliwości nośników postaci [93]: $\nu = \nu_0 T^{-3/2} e^{-E_h/kT}$, gdzie ν_0 jest ruchliwością w temperaturze odniesienia, a E_h jest energią przeskoku polaronu. Jak widać z rys. 99 energie aktywacji $E_A \sim 93$ eV są porównywalne dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ w zakresie wartości $0.0238 \leq x \leq 0.0839$ i są one 1,5 razy wyższe niż dla faz $\text{Sb}_x\text{V}_y\text{Mo}_z\text{O}_t$, dla których $E_A = 0.61$ eV oraz $E_h = 34,5$ meV [91]. Dlatego oczkuje się wartości $E_h = 51,75$ meV w przypadku $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0.0238 \leq x \leq 0.0839$).

Warto zauważyć, że silna emisja elektronów obserwowana dla wolframianów $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{RE} = \text{Pr}$) i molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0.0238 \leq x \leq 0.0839$) nie zależy od wartości przerwy energetycznej E_g . Fakt ten może potwierdzać głównie domieszkowy charakter przewodnictwa elektrycznego i emisji elektronów.

7. Podsumowanie

Badania magnetyczne i rezonansu paramagnetycznego wykonane dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [59], szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej wykonane dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [51] oraz $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56], badania optyczne w zakresie UV-vis-NIR połączone z wyznaczaniem przerwy energetycznej wykonane dla $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56], $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) [75] i $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,0, 0,0238$ i $0,1667$) [75], a także pomiary przewodnictwa elektrycznego i termosiły (współczynnika Seebecka) w funkcji temperatury oraz charakterystyk prądowo-napięciowych I - V i konduktancji w funkcji napięcia wykonane dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56], $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Ho}$) [75], $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75],

$\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75] oraz molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75], przedstawione w niniejszej rozprawie, pozwalają na wyciągnięcie istotnych wniosków oraz na wskazanie ważniejszych osiągnięć prezentowanych badań.

- 1) Pomiary podatności magnetycznej, izoterm magnetycznych i widm rezonansu paramagnetycznego wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) ujawniły spinowy charakter paramagnetyzmu widoczny w wartości czynnika Landé'go ($g \approx 2$), wyznaczonego zarówno ze stałej Curie, jak również otrzymanego w metodzie dopasowania izoterm magnetycznych funkcją Brillouina [59].
- 2) Pomiary widm UV-Vis-NIR wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}$ i Mn) i $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) oraz molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,0, 0,0238$ i $0,1667$) pozwoliły na wyznaczenie przerwy energetycznej E_g , której wartości mieściły się w zakresie od 2,4 eV do 3,73 eV [56,59]. Takie wartości są typowe dla izolatorów, w których elektrony nie mogą być aktywowane jedynie przy pomocy energii termicznej kT .
- 3) Pomiary względnej przenikalności elektrycznej i tangensa stratności wolframianów $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ i $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) sugerują, że tylko te jony, które mają dużą liczbę niesparowanych elektronów na nieekranowanych orbitalach są odpowiedzialne za olbrzymi efekt dielektryczny, jak to ma miejsce w przypadku $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [51,56].
- 4) Pomiary przewodnictwa elektrycznego i termosyły wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$), $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Ho}$), $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) i $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) oraz molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) ujawniły słabe przewodnictwo elektryczne głównie typu n ,

związane z dominacją defektów anionowych pełniących rolę podwójnych donorów [56,75].

- 5) W przypadku niektórych badanych wolframianów i molibdenianów, takich jak $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Co, Mn$) z niewypełnionymi i nieekranowanymi orbitalami $3d$ metali przejściowych obserwuje się silny wzrost emisji elektronów i konduktancji o około dwa rzędy wielkości w 300 K i około trzy rzędy wielkości w 400 K. Podobne zachowanie znaleziono dla roztworu $Cd_{1-3x}Gd_{2x}\square_xMoO_4$ w przedziale koncentracji $0,0238 \leq x \leq 0,0839$ oraz silną emisję elektronów w 400 K zaobserwowaną w oparciu o analizę charakterystyk prądowo-napięciowych $I-V$ [75].
- 6) Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych $I-V$ są doskonałym narzędziem do badania emisji elektronów w materiałach słabo przewodzących prąd elektryczny. Zaobserwowano też, że silna emisja elektronów nie zależy od wartości przerwy energetycznej [56,75].
- 7) Małe przewodnictwo elektryczne i niską emisję elektronów wyjaśniono przy pomocy wakansowych głębokich centrów pułapkowania, związanych z dużą energią wytworzenia luki srebrzej rzędu 1,10 eV/vac. w wolframianach $AgY_{1-x}(Gd,Nd)_x(WO_4)_2$ [75].
- 8) Duże przewodnictwo elektryczne i silną emisję elektronów związków $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Co, Mn$) zawierających jony, które mają niewypełnione i nieekranowane orbitale $3d$ wyjaśniono przy pomocy modelu Poole'a-Frenkla emisji elektronów ponad barierę potencjału [75].
- 9) Duże przewodnictwo elektryczne i silną emisję elektronów w przypadku próbek roztworu $Cd_{1-3x}Gd_{2x}\square_xMoO_4$ ($0.0238 \leq x \leq 0.0839$) zawierających jony o całkowicie wypełnionych i ekranowanych orbitalach wyjaśniono przy pomocy mechanizmu małych polaronów [75].
- 10) Badania optyczne wolframianów i molibdenianów, które charakteryzują się silną emisją światła białego i czerwonego oraz

przydatne do produkcji ceramicznych matryc laserowych wykazują również silną emisję elektronów zaobserwowaną na podstawie analizy charakterystyk prądowo-napięciowych I - V .

Wyniki badań eksperymentalnych: magnetycznych, rezonansu paramagnetycznego, badań optycznych w zakresie UV-vis-NIR, przewodnictwa elektrycznego, termosily oraz charakterystyk prądowo-napięciowych I - V i konduktancji wolframianów i molibdenianów srebra, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich zostały opublikowane w czasopismach o międzynarodowym zasięgu [51, 56, 59 i 75] oraz zaprezentowane były na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

9. Literatura

- [1] A. Kato, S. Oishi, T. Shishido, M. Yamazaki, S. Iida, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 2079.
- [2] J. Wang, F. Liu, L. Fu, H. Zhang, *Mat. Lett.* 56 (2002) 300–304.
- [3] A.S. Kumaran, S.M. Babu, S. Ganesamoorthy, I. Bhaumik, A.K. Karnal, *J. Cryst. Growth* 292 (2006) 368.
- [4] G. Métrat, N. Muhlstein, A. Brenier, G. Boulon, *Optic. Mater.* 8 (1997) 75.
- [5] P.A. Atanasov, M.J. de Castro, A. Perea, J. Perrière, J. Gonzalo, C.N. Afonso, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 469.
- [6] C. Tu, M. Qiu, J. Li, H. Liao, *Optic. Mater.* 16 (2001) 431.
- [7] A.A. Demidovich, A.N. Kuzmin, G.I. Ryabtsev, W. Strek, A.N. Titov, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 1711.
- [8] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 187.
- [9] C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, C. Zaldo, *Optic. Mater.* 13 (1999) 33.
- [10] A.S. Grabtchikov, A.N. Kuzmin, V.A. Lisinwtskii, V.A. Orlovich, A.A. Demidovich, K.V. Yumashev, N.V. Kuleshov, H.J. Eichler, M.B. Danailov, *Optic. Mater.* 16 (2001) 349.
- [11] M. Rico, M.C. Pujol, X. Mateos, J. Massons, C. Zaldo, M. Aguiló, F. Díaz, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 362.
- [12] M.C. Pujol, C. Cascales, M. Rico, J. Massons, F. Díaz, P. Porcher, C. Zaldo, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 321.
- [13] M. Rico, M.C. Pujol, F. Díaz, C. Zaldo, *Appl. Phys., B*, 72 (2001) 157.
- [14] Z.X. Cheng, S.J. Zhang, F. Song, H.C. Guo, J.R. Han, H.C. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 2011.
- [15] V. Petrov, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, X. Mateos, J.M. Cano-Torres, V. Volkov, F. Esteban-Betegón, M.D. Serrano, X. Han, C. Zaldo, *J. Non-Crystal. Solids* 352 (2006) 2371.

-
- [16] J.M. Cano-Torres, X. Han, A. García-Cortés, M.D. Serrano, C. Zaldo, F.J. Valle, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, *Mat. Sci. Eng. B* 146 (2008) 22.
- [17] M.D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) e819.
- [18] J. Liu, J.M. Cano-Torres, F. Esteban-Betegón, M.D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, *Opt. Laser Technol.* 39 (2007) 558.
- [19] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, *Adv. Func. Mater.* 13 (2003) 511.
- [20] S. Ekamparam, K.C. Patil, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* 393 (2005) 81.
- [21] S. Neeraj, N. Kijima, A.K. Cheetham, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 2.
- [22] X-x. Wang, J. Wang, J-x. Shi, Q. Su, M-l. Gong, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1699.
- [23] C-H. Chiu, M-F. Wang, C-S. Lee, T-M. Chen, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 619.
- [24] T. Kim, S. Kang, *J. Luminesc.* 122-123 (2007) 964.
- [25] X-X. Wang, Y-L. Xian, J-X. Shi, Q. Su, M-L. Gong, *Mater. Sci. Engin. B.* 140 (2007) 69.
- [26] X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, *J. Alloys Comp.* 433 (2007) 352.
- [27] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, *Physica B* 404 (2009) 2213.
- [28] T. Groń, E. Tomaszewicz, P. Urbanowicz, H. Duda, T. Mydlarz, *Acta Phys. Pol. A* 119 (2011) 708.
- [29] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, J. Krok-Kowalski, *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 891.
- [30] Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, H. Duda, S. Pawlus, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, T. Mydlarz, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4167.
- [31] Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, S. Pawlus, H. Duda, T. Mydlarz, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 86.

- [32] S. Mazur, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, Z. Kukuła, T. Mydlarz, *Sol. State Phenom.* 194 (2013) 112.
- [33] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, *Sol. State Phenom.* 170 (2011)1.
- [34] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, S. Mazur, Z. Kukuła, S. Pawlus, T. Mydlarz, J. Krok-Kowalski, *Sol. State Phenom.* 194 (2013) 104.
- [35] T. Groń, E. Tomaszewicz, H. Duda, S. Mazur, *Acta Phys. Pol. A* 124 (2013) 885.
- [36] T. Groń, E. Tomaszewicz, M. Berkowski, H. Duda, Z. Kukuła, S. Pawlus, T. Mydlarz, T. Ostafin, J. Kusz, *J. Alloys Compd.* 593 (2014) 230.
- [37] E. Tomaszewicz, M. Guzik, J. Cybińska, J. Legendziewicz, *Helv. Chim. Acta* 92 (2009) 2274.
- [38] M. Guzik, E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, J. Cybińska, H. Fuks, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1902.
- [39] M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, J. Legendziewicz, G. Boulon, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 4057.
- [40] E.J. Murphy, *Integrated optical circuits and components: Design and applications* (Marcel Dekker, New York, 1999).
- [41] D. Kip, *Appl. Phys. B* 67 (1998) 131.
- [42] G.I. Stegeman, C.T. Seaton, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) R57.
- [43] P. Urbanowicz, Rozprawa doktorska: "Wpływ sprzężenia spin-orbita na własności superparamagnetyczne wolframianów cynku, kobaltu i metali ziem rzadkich", Uniwersytet Śląski, Katowice, 2012.
- [44] G. Schwab, W. Hillmer, *phys. Stat. sol (b)* 70 (1975) 237.
- [45] Z. Kukuła, Rozprawa doktorska: "Przenikalność elektryczna i magnetyczna wolframianów kadmu, kobaltu, manganu, miedzi i metali ziem rzadkich", Uniwersytet Śląski, Katowice, 2013.
- [46] L.R. Hou, L. Lian, L.H. Zhang, J.Y. Li, *Mater. Lett.* 109 (2013) 306.

- [47] J. Zhang, N. Zhang, L. Zou, S. Gan, *RSC Adv.* 4 (2014) 38455.
- [48] R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea(a), D. Martínez-García, A. Segura, *EPL* 83 (2008) 37002.
- [49] R.O. Simmons, R.W. Balluffi, *Phys. Rev.* 119 (1960) 600.
- [50] G. Ottaviani, C. Canali, C. Jacoboni, A.A. Quaranta, K. Zanio, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 360.
- [51] T. Groń, E. Tomaszewicz, Z. Kukuła, S. Pawlus, B. Sawicki, *Mater. Sci. Eng. B* 184 (2014) 14.
- [52] E. Tomaszewicz, *Thermochim. Acta* 447 (2006) 69.
- [53] E. Tomaszewicz, J. Typek, S.M. Kaczmarek, *J. Therm. Anal. Calorim.* 98 (2009) 409.
- [54] E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, *J. Rare Earths* 27 (2009) 569.
- [55] S.M. Kaczmarek, E. Tomaszewicz, D. Moszyński, A. Jasik, G. Leniec, *Mat. Chem. Phys.* 124 (2010) 646.
- [56] P. Urbanowicz, M. Piątkowska, B. Sawicki, T. Groń, Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4181-4185.
- [57] E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 23 (2010) 88.
- [58] E. Tomaszewicz, *J. Therm. Anal. Cal.* 93 (2008) 711.
- [59] E. Tomaszewicz, H. Fuks, J. Typek, B. Sawicki, M. Oboz, T. Groń, T. Mydlarz, *Ceram. Inter.* 41 (2015) 5734.
- [60] P.V. Klevtsov, R.F. Klevtsova, *J. Strukt. Chem.* 18 (1977) 339.
- [61] E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 595.
- [62] E. Tomaszewicz, E. Filipek, H. Fuks, J. Typek, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1511.
- [63] P. Godlewska, E. Tomaszewicz, L. Macalik, J. Hanuza, M. Ptak, P.E. Tomaszewski, M. Mączka, P. Ropuszyńska-Robak, *Mat. Chem. Phys.* 139 (2013) 890.

- [64] P. Godlewska, E. Tomaszewicz, L. Macalik, J. Hanuza, M. Ptak, P.E. Tomaszewski, P. Ropuszyńska-Robak, *J. Mol. Struct.* 1037 (2013) 332.
- [65] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, (PWN, Warszawa, 1976).
- [66] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965).
- [67] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593.
- [68] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627.
- [69] A.E. Morales, E.S. Mora, U. Pal, *Rev. Mex. Fis. S* 53 (2007) 18.
- [70] T. Groń, A.W. Pacyna, E. Malicka, *Solid State Phenom.* 170 (2011) 213.
- [71] S.M. Kaczmarek, H. Fuks, G. Leniec, T. Skibiński, A. Jasik, E. Tomaszewicz, T. Groń, *Curr. Top. Biophys.* 33 (Supl. A) (2010) 103.
- [72] I. Ardelean, L. Griguta, *J. Non-Crystallogr. Solids* 353 (2007) 2363.
- [73] M.J. Mombourquette, J.A. Weil, D.G. McGavin, in: *EPR-NMR User's Manual*, Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, Canada, 1999.
- [74] D. Skrzypek, E. Malicka, A. Waśkowska, A. Cichoń, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 471.
- [75] B. Sawicki, T. Groń, E. Tomaszewicz, H. Duda, K. Górny, *Ceramics International*, (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.003>
- [76] F. Kremer, A. Schonhals, W. Luck, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [77] A. Von Hippel, *Dielectrics and Waves*, (Artech House, London, 1995).
- [78] W. Kuang, S.O. Nelson, *Transactions of the ASAE* 41 (1998) 173.
- [79] C. Li, J. Wang, W. Su, H. Chen, W. Wang, D. Zhuang, *Physica B* 307 (2001) 1.
- [80] T. Groń, E. Filipek, M. Piz, H. Duda, T. Mydlarz, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2712.
- [81] J. Frenkel, *Phys. Rev.* 54 (1938) 647.

-
- [82] A. Earnshaw, *Introduction to magnetochemistry*, (Academic Press, London and New York, 1968).
- [83] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 33 (1995) 1737.
- [84] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, (Chelsea Dielectric Press, 1983, London).
- [85] G.B. Beneventi, L. Guarino, M. Ferro, P. Fantini, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 044506.
- [86] H.H. Poole, *Philos. Mag.* 32 (1916) 112.
- [87] J. Frenkel, *Phys. Rev.* 54 (1938) 647.
- [88] V. Karpus, V.I. Perel, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 91 (1986) 2319.
- [89] S.D. Ganichev, E. Ziemann, W. Prettl, I.N. Yassievich, A.A. Istratov, E.R. Weber, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 10361.
- [90] S.D. Ganichev, W. Prettl, I.N. Yassievich, *Fiz. Tverd. Tela* 39 (1997) 1905.
- [91] T. Groń, E. Filipek, S. Mazur, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, K. Bärner, *Philos. Mag. Lett.* 90 (2010) 519.
- [92] T. Groń, E. Filipek, H. Duda, S. Mazur, K. Bärner, *Sol. State Phenom.* 170 (2011) 5.
- [93] J. Appel, In F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich (Eds.), *Solid State Phys.* 21 (1968) 193.

9. Spis rysunków i tabel

- Rys. 1. Podatność statyczna w funkcji temperatury $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$. χ_0 jest przyczynkiem podatności niezależnym od temperatury, θ jest temperaturą Curie-Weissa i C_σ jest stałą Curie [29].
- Rys. 2. Podatność statyczna w funkcji temperatury $\chi_\sigma(T)$, $1/\chi_\sigma(T)$, $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$ i $(T - \theta)/C_\sigma$ dla $\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29].
- Rys. 3. Podatność dynamiczna rzeczywista χ' i urojona χ'' w funkcji temperatury T dla $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [43].
- Rys. 4. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ (a) oraz w funkcji współrzędnej zredukowanej $\mu_0 H/T$ (b) dla $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29]. Strzałki oznaczają przebieg pola magnetycznego.
- Rys. 5. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ (a) oraz w funkcji współrzędnej zredukowanej $\mu_0 H/T$ (b) dla $\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29]. Strzałki oznaczają przebieg pola magnetycznego.
- Rys. 6. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego $\mu_0 H$ (a) oraz w funkcji współrzędnej zredukowanej $\mu_0 H/T$ (b) dla $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29].
- Rys. 7. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B w przedziale temperatur 88-238 K dla $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ [29].
- Rys. 8. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturze 110 K [30].
- Rys. 9. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B w przedziale temperatur 4,5-188,5 K dla $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$. Na rysunku wewnętrznym – powiększona krzywa rezonansowa w temperaturze 4,5 K [29].
- Rys. 10. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturach 110, 127, 146, 160, 200, 230 i 260 K [30].
- Rys. 11. Amplituda sygnału EPR $d\chi_{\text{EPR}}/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zmierzonego w temperaturach 3,28, 7,9, 24,5, 32,7, 40, 71 i 248 K [30].
- Rys. 12. Zależność oporności elektrycznej właściwej ($\ln\rho$) w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) w wolframianach RE_2WO_6 (gdzie RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) [27].
- Rys. 13. Zależność termosiły S w funkcji liczby atomowej Z pierwiastka RE w temperaturze 312 K w wolframianach RE_2WO_6 (gdzie RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) [27].
- Rys. 14. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r i kąt stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν dla wolframianu $\text{CdHo}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 173, 193, 223, 273, 323 i 373 K [30].
- Rys. 15. Zależność przewodnictwa elektrycznego ($\ln\sigma$) w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $(\text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn})\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [30].
- Rys. 16. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν dla wolframianu $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ w temperaturze 173, 193, 223, 273, 323 i 373 K [30].
- Rys. 17. Dyfraktogramy proszkowe dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (a), $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ (b) i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (c) (wskaźniki Millera podane są dla linii dyfrakcyjnych o największej intensywności) [51].
- Rys. 18. Dyfraktogramy proszkowe wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd).
- Rys. 19. Zdjęcia mikroskopowe (SEM) dla $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (górne zdjęcie) i $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (dolne zdjęcie).

- Rys. 20. Dyfraktogramy proszkowe wybranych wolframianów $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$).
- Rys. 21. Zdjęcie mikroskopowe (SEM) $\text{CdNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$.
- Rys. 22. Dyfraktogramy proszkowe wolframianów $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Co}, \text{Mn}$).
- Rys. 23. Zdjęcie skaningowe wolframianu $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$.
- Rys. 24. Struktura $\alpha\text{-AgRE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE} = \text{Ce-Lu}$). Na żółto – izolowane polianiony $(\text{W}_4\text{O}_{16})^{8-}$ (a) i na czerwono – izolowane jednostki RE_2O_{14} (b) [59].
- Rys. 25. Dyfraktogramy proszkowe próbek $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [59].
- Rys. 26. Zdjęcia skaningowe $\text{AgY}(\text{WO}_4)_2$ (a), $\text{AgY}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}(\text{WO}_4)_2$ (b) i $\text{AgY}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}(\text{WO}_4)_2$ (c) [59].
- Rys. 27. Dyfraktogramy proszkowe próbek roztworu $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$).
- Rys. 28. Zdjęcie monokryształu $\text{Cd}_{0,958}\text{Gd}_{0,028}\square_{0,014}\text{MoO}_4$ [36].
- Rys. 29. Struktura monokryształu $\text{Cd}_{0,958}\text{Gd}_{0,028}\square_{0,014}\text{MoO}_4$ [36].
- Rys. 30. Dyfraktogramy proszkowe faz $\text{Cd}_{1-3x}\square_x\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ [62].
- Rys. 31. Zdjęcia SEM CdMoO_4 (górne zdjęcie) i $\text{Cd}_{0,4}\square_{0,2}\text{Gd}_{0,4}\text{MoO}_4$ (dolne zdjęcie) [62].
- Rys. 32. Magnetometr MPMS XL do pomiaru podatności ac i dc oraz namagnesowania.
- Rys. 33. Układ do pomiaru przewodnictwa elektrycznego, konduktancji i charakterystyk prądowo-napięciowych (I - V).
- Rys. 34. Układ do pomiaru termosiły (współczynnika Seebecka).
- Rys. 35. Schemat ideowy obwodu termoelektrycznego do badania termosiły.
- Rys. 36. Schemat blokowy do pomiaru stałej dielektrycznej.
- Rys. 37. Uchwyt próbki: a) schemat, b) końcówka uchwytu, c) uchwyt wraz z oprzyrządowaniem.
- Rys. 38. Widok ogólny szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego BDS 80 NOVOCONTROL (dzięki uprzejmości S. Pawlusa).
- Rys. 39. Spektrometr Bruker EleXsys E500 EPR z falą ciągłą do badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego [43].
- Rys. 40. Spektrofotometr UV-Vis-NIR firmy JASCO-V670 do badań widm rozproszonego odbicia promieniowania elektromagnetycznego w zakresie 200-1000 nm (dzięki uprzejmości E. Tomaszewicz).
- Rys. 41. Rzeczywista χ' i urojona χ'' składowa podatności magnetycznej oraz jej odwrotność $1/\chi'$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}(\text{WO}_4)_2$ zmierzona w zmiennym polu magnetycznym $H_{ac} = 3,9$ Oe o częstotliwości $\nu = 300$ Hz. Czarna ciągła linia $(T-\theta)/C$ oznacza obszar Curie-Weissa, natomiast granatowa ciągła linia jest dopasowaniem umożliwiającym oszacowanie czynnika Landé'go ze stałej Curie [59].
- Rys. 42. Rzeczywista χ' i urojona χ'' składowa podatności magnetycznej oraz jej odwrotność $1/\chi'$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}(\text{WO}_4)_2$ zmierzona w zmiennym polu magnetycznym $H_{ac} = 3,9$ Oe o częstotliwości $\nu = 300$ Hz. Czarna ciągła linia $(T-\theta)/C$ oznacza obszar Curie-Weissa, natomiast granatowa ciągła linia jest dopasowaniem umożliwiającym oszacowanie czynnika Landé'go ze stałej Curie [59].
- Rys. 43. Rzeczywista χ' i urojona χ'' składowa podatności magnetycznej oraz jej odwrotność $1/\chi'$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}(\text{WO}_4)_2$ zmierzona w zmiennym polu magnetycznym $H_{ac} = 3,9$ Oe o częstotliwości $\nu = 300$ Hz. Czarna ciągła linia $(T+\theta)/C$ oznacza obszar Curie-Weissa, natomiast granatowa ciągła linia jest dopasowaniem umożliwiającym oszacowanie czynnika Landé'go ze stałej Curie [59].
- Rys. 44. Rzeczywista χ' i urojona χ'' składowa podatności magnetycznej oraz jej odwrotność $1/\chi'$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgGd}(\text{WO}_4)_2$ zmierzona w zmiennym polu magnetycznym $H_{ac} = 3,9$ Oe o częstotliwości

- $\nu = 300$ Hz. Czarna ciągła linia (T- θ)/C oznacza obszar Curie-Weissa, natomiast granatowa ciągła linia jest dopasowaniem umożliwiającym oszacowanie czynnika Landé'go ze stałej Curie [59].
- Rys. 45. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) w temperaturze 2 K [59].
- Rys. 46. Namagnesowanie M w funkcji pola magnetycznego H dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) w temperaturze 300 K [59].
- Rys. 47. Podatność magnetyczna χ chłodzona w polu zerowym (ZFC) i niezerowym (FC) w funkcji temperatury T oraz mierzona w stałym polu magnetycznym $H = 1$ kOe dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) [59].
- Rys. 48. Iloczyn $\chi'T$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) [59].
- Rys. 49. Efektywny moment magnetyczny μ_{eff} w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$) [59].
- Rys. 50. Namagnesowanie M w funkcji zredukowanej wielkości H/T dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,01, 0,1, 0,2$ i $1,0$). Czarna ciągła linia jest dopasowaniem doświadczalnej krzywej pierwotnego magnesowania funkcją Brillouina $B_J(x)$ wyrażoną wzorem (3) dla efektywnej liczby kwantowej wypadkowego momentu pędu $J = 7/2$ w temperaturze 2 K [59].
- Rys. 51. Amplituda sygnału EPR $d\chi''/dB$ w funkcji pola magnetycznego B dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$ i $1,0$) w temperaturze 78 K [59].
- Rys. 52. Amplituda sygnału EPR $d\chi''/dB$ w funkcji pola magnetycznego B w temperaturze 78 K dla $\text{AgY}_{0,995}\text{Gd}_{0,005}(\text{WO}_4)_2$ (górne widmo) i symulacja tego sygnału (dolne widmo) [59].
- Rys. 53. Podatność EPR $1/I$ w funkcji temperatury T dla $\text{AgY}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}(\text{WO}_4)_2$. Czerwona linia ciągła pokazuje zachowanie Curie-Weissa [59].
- Rys. 54. Zależność paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa θ (wyznaczonej z EPR) w funkcji zawartości gadolinu x (kwadraty) oraz jej dopasowanie (linia kropkowana) dla $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$ i $1,0$). Na wewnętrznym rysunku pokazano możliwy rozkład (linii kropkowanej z rysunku) na dwa oddziaływania AFM i FM [59].
- Rys. 55. Współczynnik odbicia promieniowania UV-Vis-NIR od powierzchni próbki R w funkcji długości fali λ dla $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56].
- Rys. 56. Współczynnik odbicia promieniowania UV-Vis-NIR od powierzchni próbki R w funkcji długości fali λ dla $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}$ i Mn) [75].
- Rys. 57. Współczynnik odbicia promieniowania UV-Vis-NIR od powierzchni próbki R w funkcji długości fali λ dla $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$, gdzie $x = 0,0, 0,0238$ i $0,1667$ [75].
- Rys. 58. Zależność $[F(R)\cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$). Przecięcie czarnej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R)\cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [56].
- Rys. 59. Zależność $[F(R)\cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R)\cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].
- Rys. 60. Zależność $[F(R)\cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R)\cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].

- Rys. 61. Zależność $[F(R) \cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].
- Rys. 62. Zależność $[F(R) \cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla CdMoO_4 ($x = 0,0$). Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].
- Rys. 63. Zależność $[F(R) \cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($x = 0,0238$). Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].
- Rys. 64. Zależność $[F(R) \cdot h\nu]^2$ w funkcji $h\nu$ dla $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($x = 0,1667$). Przecięcie czerwonej linii ciągłej ekstrapolowanej do części liniowej zależności $[F(R) \cdot h\nu]^2$ (równanie 6) z osią odciętych daje szukaną wartość E_g [75].
- Rys. 65. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [51].
- Rys. 66. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ [51].
- Rys. 67. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{CoEu}_2\text{W}_3\text{O}_{16}$ [51].
- Rys. 68. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ [51].
- Rys. 69. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ [51].
- Rys. 70. Tangens stratności $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości ν w zakresie temperatur 173-373 K dla $\text{CoEu}_2\text{W}_3\text{O}_{16}$ [51].
- Rys. 71. Zależność przewodnictwa elektrycznego ($\ln\sigma$) w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56].
- Rys. 72. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56].
- Rys. 73. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zmierzone w temperaturze 300 K dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56].
- Rys. 74. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zmierzone w temperaturze 400 K dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) [56].
- Rys. 75. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji temperatury T dla wolframianu $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w zakresie częstotliwości $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz.
- Rys. 76. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji temperatury T dla wolframianu $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w zakresie częstotliwości $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz.
- Rys. 77. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji temperatury T dla wolframianu $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w zakresie częstotliwości $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz.
- Rys. 78. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r w funkcji temperatury T dla wolframianu $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ w zakresie częstotliwości $5 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^6$ Hz.

- Rys. 79. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ε_r w funkcji częstotliwości ν dla wolframianów $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$) w temperaturze 300 K [56].
- Rys. 80. Zależność tangensa stratności $tg\delta$ w funkcji częstotliwości ν dla wolframianów $RE_2W_2O_9$ ($RE = Pr, Sm-Gd$) w temperaturze 300 K [56].
- Rys. 81. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn; RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].
- Rys. 82. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn; RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].
- Rys. 83. Charakterystyki prądowo-napięciowe $I-V$ zarejestrowane w temperaturze 300 K dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn; RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].
- Rys. 84. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 300 K dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn; RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].
- Rys. 85. Charakterystyki prądowo-napięciowe $I-V$ zmierzone w temperaturze 400 K dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn; RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].
- Rys. 86. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 400 K dla wolframianów $MRE_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn; RE = Y, Pr, Nd, Sm - Ho$) [75].
- Rys. 87. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 88. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla wolframianów $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 89. Charakterystyki prądowo-napięciowe $I-V$ zmierzone w temperaturze 300 K dla wolframianów $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 90. Charakterystyki prądowo-napięciowe $I-V$ zmierzone w temperaturze 400 K dla wolframianów $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 91. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 300 K dla wolframianów $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 92. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 400 K dla wolframianów $AgY_{1-x}Gd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 93. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla wolframianów $AgY_{1-x}Nd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 94. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla wolframianów $AgY_{1-x}Nd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 95. Charakterystyki prądowo-napięciowe $I-V$ zarejestrowane w temperaturze 300 K dla wolframianów $AgY_{1-x}Nd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 96. Charakterystyki prądowo-napięciowe $I-V$ zarejestrowane w temperaturze 400 K dla wolframianów $AgY_{1-x}Nd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 97. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 300 K dla wolframianów $AgY_{1-x}Nd_x(WO_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].

- Rys. 98. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 400 K dla wolframianów $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) [75].
- Rys. 99. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ w funkcji odwrotności temperatury ($10^3/T$) dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].
- Rys. 100. Zależność termosiły S w funkcji temperatury T dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].
- Rys. 101. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zarejestrowane w temperaturze 300 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].
- Rys. 102. Charakterystyki prądowo-napięciowe I - V zarejestrowane w temperaturze 400 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].
- Rys. 103. Zależność natężenia prądu I w funkcji parametru x w 100 V i w temperaturze 300 i 400 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].
- Rys. 104. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 300 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].
- Rys. 105. Konduktancja G w funkcji napięcia V zmierzona w temperaturze 400 K dla molibdenianów $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) [75].

Tabela 1. Dane strukturalne dla $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ i $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$. a , b i c – parametry sieciowe, α , β i γ – kąty, a/b i c/b – stosunki parametrów sieciowych, Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej i d_{exp} – gęstość właściwa zmierzona.

Tabela 2. Dane strukturalne dla wolframianów $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$. a , b , c , β i V są parametrami rozmiarów komórki elementarnej, d_{exp} i d_{cal} są odpowiednio zmierzonymi i obliczonymi gęstościami właściwymi oraz p_i jest wielkością porowatości próbki [56].

Tabela 3. Dane strukturalne dla roztworów $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$. a , b , c , β i V są parametrami rozmiarów komórki elementarnej i d_{exp} jest zmierzoną gęstością właściwą [59].

Tabela 4. Parametry techniczne układu do badania termosiły.

Tabela 5. Parametry magnetyczne $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$. C jest stałą Curie, θ jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weiss, μ_{eff} jest momentem efektywnym, p_{eff} jest efektywną liczbą magnetonów Bohra, M jest namagnesowaniem w 2 K and i w 70 kOe, g_χ i g_M są czynnikami Landé'go oszacowanymi odpowiednio ze stałej Curie i z dopasowania funkcją Brillouina.

10. Dorobek naukowy autora

a) Publikacje.

- 1) P. Urbanowicz, S.J. Rzoska, M. Paluch, **B. Sawicki**, A. Szulc, J. Ziolo, *Chemical Physics* 201 (1995) 575-582. "Influence of intermolecular interactions on the sign of $dT(c)/dp$ in critical solutions".
- 2) K. Górny, Z. Dendzik, **B. Sawicki**, A. Dawid, Z. Gburski, *Solid State Communications* 177 (2014) 117-122. "Thermal activation of ethylene glycol embedded in carbon nanotubes – Computer simulation study".
- 3) T. Groń, E. Tomaszewicz, Z. Kukuła, S. Pawlus, **B. Sawicki**, *Materials Science and Engineering: B* 184 (2014) 14-17. "Dielectric permittivity of some novel copper/cobalt and rare-earth metal tungstates".
- 4) E. Tomaszewicz, H. Fuks, J. Typek, **B. Sawicki**, M. Oboz, T. Groń, T. Mydlarz, *Ceramics International* 41 (2015) 5734-5748. "Preparation, thermal stability and magnetic properties of new $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ceramic materials".
- 5) **B. Sawicki**, Groń, E. Tomaszewicz, H. Duda, K. Górny, *Ceramics International*, (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.003>. "Some optical and transport properties of a new subclass of ceramic tungstates and molybdates".
- 6) P. Urbanowicz, M. Piątkowska, **B. Sawicki**, T. Groń, Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 4181-4185. "Dielectric properties of $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd) ceramics".

b) Komunikaty na konferencjach krajowych i zagranicznych.

- 1) **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, H. Duda, T. Groń, P. Urbanowicz, 43rd "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła, Poland, June 7th – 12th, 2014, MoP7, p.60. "I-V characteristics in $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd)".
- 2) **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, J. Goraus, 43rd "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła,

- Poland, June 7th – 12th, 2014, TuP3, p.130. "Thermoelectric power of $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ tungstates".
- 3) **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, Z. Kukuła, J. Goraus, 43rd "Jaszowiec" *International School & Conference on the Physics of Semiconductors*, Wisła, Poland, June 7th – 12th, 2014, ThP5, p.211. "Electrical properties of $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ solid solutions".
 - 4) **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, H. Duda, T. Groń, J. Krok-Kowalski, *SCTE 2014 - 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, 21-26 June 2014, Genova, Italy, Book of Abstracts, Poster 22, p.140. "I-V characteristics in $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ tungstates (where M = Cd, Co, Mn and RE = Y, Pr, Nd, Sm-Er)".
 - 5) **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, M. Oboz, T. Groń, *SCTE 2014 - 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, 21-26 June 2014, Genova, Italy, Book of Abstracts, Poster 23, p.141. "Paramagnetism of new $\text{Cd}_{1-3x}\text{Dy}_{2x}\text{MoO}_4$ molybdates (where $0 < x \leq 0.25$)".
 - 6) T. Groń, **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, H. Duda, *EMN Meeting on Ceramics Energy, Materials, Nanotechnology*, January 26-29, 2015 Orlando FL USA. Program & Abstract Book, p.76-78. Invited Lecture: "Electrical and magnetic properties of transition and rare-earth metal molybdates and tungstates – potential materials for laser matrices and light-emitting diodes".
 - 7) T. Groń, E. Filipek, G. Dąbrowska, H. Duda, **B. Sawicki**, 44th "Jaszowiec" *International School & Conference on the Physics of Semiconductors*, Wisła, Poland, June 20th – 25th, 2015. MoP24, p.76. "Influence of Cr-substitution on the electrical properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{SnSbO}_6$ ".
 - 8) P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, **B. Sawicki**, T. Groń, Z. Kukuła, M. Piątkowska, 44th "Jaszowiec" *International School & Conference on the Physics of Semiconductors*, Wisła, Poland, June 20th – 25th, 2015. TuP23, p.145. "Dielectric properties of $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (RE = Pr, Sm-Gd)".
 - 9) **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, M. Piątkowska, T. Groń, H. Duda, K. Górny, 44th "Jaszowiec" *International School & Conference on the Physics of Semiconductors*, Wisła, Poland, June 20th – 25th, 2015. ThP5, p.203. "Correlation between the band-gap energy and the electrical conductivity in $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ tungstates (where M = Cd, Co, Mn)".
 - 10) T. Groń, E. Tomaszewicz, M. Piątkowska, **B. Sawicki**, M. Oboz, P. Urbanowicz, 20th *International Conference on Magnetism - ICM 2015*, July 5-10, 2015

Barcelona, Spain. Book of Abstracts, TH.C-P65. "Paramagnetic-diamagnetic transition in $\text{Cd}_{0.9985}\text{Dy}_{0.0010}\text{MoO}_4$ ".

- 11) **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, M. Berkowski, H. Duda, T. Groń, *20th International Conference on Magnetism - ICM 2015*, July 5-10, 2015 Barcelona, Spain. Book of Abstracts, TH.D-P12. "*I-V* characteristics in $\text{CdMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ single crystal".
- 12) **B. Sawicki**, E. Tomaszewicz, M. Piątkowska, T. Groń, P. Urbanowicz, H. Duda, Z. Kukuła, *20th International Conference on Magnetism - ICM 2015*, July 5-10, 2015 Barcelona, Spain. Book of Abstracts, TU.H-P50. "Dielectric properties of $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ solid solutions".

11. Summary

Current-voltage characteristics of tungstates and molybdates containing silver, cadmium, cobalt, manganese, copper and rare earth metals

The PhD thesis presents the study on magnetic, paramagnetic resonance spectra, broadband dielectric spectroscopy, optical in the UV-vis-NIR combined with the determination of an energy gap as well as measurements of electrical conductivity and thermoelectric power versus a function of temperature and current-voltage characteristics I - V including conductance as a function of voltage carried out for following tungstates $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$), $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Ho}$), $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$), $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ and for $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ molybdates ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$).

Detailed measurements of magnetic susceptibility, magnetic isotherms and paramagnetic resonance spectra for $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) revealed the nature of the paramagnetic spin visible in the Landé factor ($g \approx 2$), estimated both from the Curie constant and the Brillouin procedure. Based on UV-vis-NIR measurements, the values of the energy gap ranging from 2.4 eV to 3.73 for $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}$ i Mn) and $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) as well as for $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ molybdates ($x = 0,0, 0,0238$ i $0,1667$) were determined. These values are typical for insulators, for which electrons cannot be activated only by means of thermal energy kT . Relative dielectric constant and loss tangent measurements for $\text{CuSm}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Sm}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$, $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ and $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$) suggest that only those ions that have a large number of unpaired electrons on unscreened orbitals are responsible for the colossal dielectric effect as it takes place for $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$. Measurements of electrical conductivity and thermoelectric power for $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm-Gd}$), $\text{MRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Ho}$), $\text{AgY}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) i $\text{AgY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ($0,005 \leq x \leq 1$) as well as for $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0,0005 \leq x \leq 0,2222$) revealed mostly poor electrical conductivity of n -type defects associated with the dominance of anionic acting as double donors.

For some tungstates and molybdates, such as $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) of unfilled and unscreened $3d$ orbital of transition metals, a significant increase of the electron emission and the conductance of about two orders of magnitude of 300 K and about three orders of magnitude of 400 K were observed. Similar behavior was found for $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$

solution in the concentration range of $0.0238 \leq x \leq 0.0839$ and a strong emission of electrons at 400 K on the current-voltage characteristics $I-V$ was observed. Measurements of current-voltage characteristics $I-V$ are an excellent tool for studying electron emission materials weakly conductive. They also found that a strong electron emission does not depend on the value of the energy gap.

Small electrical conductivity and low emission of electrons were explained with the aid of the deep vacancy trapping centers associated with high energy of creation of silver vacancy of 1.10 eV/ vac. in $\text{AgY}_{1-x}(\text{Gd,Nd})_x(\text{WO}_4)_2$. High electrical conductivity and strong emission of electrons for $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) containing ions that have unfilled and unscreened orbitals explained using the Poole-Frenkel model by the emission of electrons over the potential barrier. High electrical conductivity and strong emission of electrons for $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ ($0.0238 \leq x \leq 0.0839$) containing ions, which are paired electrons, completed and screened orbitals explained through the mechanism of small polarons. Optical studies for tungstates and molybdates which have a strong emission of white and red light, and suitable for the production of ceramic matrix laser also exhibit strong electron emission visible in the current-voltage characteristics $I-V$.

These results have been published in the international journals as *Materials Science and Engineering: B*, *Ceramics International* i *Journal of the European Ceramic Society* and presented at many national Polish and international conferences.